

## Einfluss neuer Membranmaterialien auf Herstellung und Betrieb von Direktmethanol-Brennstoffzellen

Stefan Hürter





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institute of Energy and Climate Research  
Electrochemical Process Engineering (IEK-3)

# **Einfluss neuer Membranmaterialien auf Herstellung und Betrieb von Direktmethanol- Brennstoffzellen**

Stefan Hürter

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 240

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-013-5

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber  
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
52425 Jülich  
Tel.: +49 2461 61-5368  
Fax: +49 2461 61-6103  
E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
[www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2014

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 240

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2014)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-013-5

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess).

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder  
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder  
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>TECHNISCHER ÜBERBLICK DMFC.....</b>	<b>3</b>
2.1	Funktionsprinzip DMFC .....	3
2.2	Kennzahlen der DMFC .....	4
2.3	Wasser- und Methanolpermeation in einer DMFC .....	6
2.3.1	Wasserpermeation.....	7
2.3.2	Methanolpermeation .....	8
2.4	Aktueller Entwicklungsstand der DMFC-MEA Komponenten .....	10
2.4.1	Membran.....	10
2.4.2	Gasdiffusionsschicht .....	12
2.4.3	Katalysatorschicht.....	12
2.4.4	Beschichtete Membranen (CCMs) .....	18
2.4.5	Heißpressen zum Fügen der MEA .....	21
2.5	Reduzierung der Methanol- und Wasserpermeation .....	21
2.5.1	Katalysatorschicht-Ansatz .....	22
2.5.2	Veränderung des Zellaufbaus .....	22
2.5.3	Membran-Ansatz.....	23
2.6	Zusammenfassung .....	27
<b>3</b>	<b>VORGEHENSWEISE UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN.....</b>	<b>29</b>
3.1	Membranen .....	29
3.1.1	Protonenleitfähigkeit.....	30
3.1.2	Wasseraufnahme.....	30
3.2	Katalysatorschicht.....	30
3.2.1	Präparation und Charakterisierung von Katalysatordispersionen .....	31
3.2.2	Präparation und Charakterisierung von Katalysatorschichten .....	31
3.3	MEA Charakterisierung im Betrieb.....	32
3.3.1	Charakterisierung der MEAs .....	32
3.3.2	Impedanzmessung an MEAs .....	34
<b>4</b>	<b>HERSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON HYDROCARBON MEMBRANEN .....</b>	<b>37</b>
4.1	Membranherstellung .....	37

4.2	Spezifische Leitfähigkeit der Membranen .....	38
4.3	Wasseraufnahme von sPAEEN-Membranen .....	40
4.4	Zusammenfassung der Eigenschaften von sPAEEN Membranen.....	41
<b>5</b>	<b>ELEKTRODEN- UND MEA-PRÄPARATION MIT sPAEEN-MEMBRANEN .....</b>	<b>43</b>
5.1	Siebdruck als Herstellungsmethode für Katalysatorschichten .....	43
5.1.1	Dispersionsherstellung mit 1-Hexanol .....	43
5.1.2	Elektrodenpräparation durch Siebdruck .....	49
5.2	Herstellung von beschichteten Membranen (CCMs) .....	56
5.2.1	CCM Herstellung durch die Decaltechnik .....	56
5.2.2	Herstellung von CCMs durch Direktbeschichtung .....	63
5.3	Fügen der MEA mittels Heißpressen .....	66
5.3.1	Einfluss der Heißpresstemperatur auf den MEA-Verbund .....	66
5.3.2	Einfluss der Presstemperatur auf die Membran.....	71
5.3.3	Einfluss der Presstemperatur auf die GDEs .....	74
5.4	Fügen der MEA mit gelöstem Polymer als Haftvermittler .....	75
5.5	Herstellung Membranverbund aus sPAEEN und Nafion Membran .....	78
5.6	Diskussion .....	79
<b>6</b>	<b>MEA-CHARAKTERISIERUNG.....</b>	<b>83</b>
6.1	Einfluss der Membrandicke auf das Permeationsverhalten von Membranen .....	83
6.2	Charakterisierung des Betriebsverhaltens von sPAEEN Membranen .....	86
6.3	Auswirkungen der sPAEEN MEAs auf den DMFC Systembetrieb .....	95
6.3.1	Einfluss der Methankonzentration auf die Betriebscharakteristik Nafion und sPAEEN basierter MEAs.....	96
6.3.2	Einfluss der Zelltemperatur auf die Betriebscharakteristik von Nafion und sPAEEN basierten MEAs.....	99
6.3.3	Einfluss der Stromdichte auf Zellspannung, Wasser- und Methanolpermeation .....	104
6.3.4	Einfluss des Kathodenvolumenstroms auf die Betriebscharakteristik .....	108
6.3.5	Systembetrieb in Abhängigkeit der Betriebscharakteristik .....	113
6.3.6	Wasserautarkie eines DMFC Systems bei sPAEEN und Nafion basierten MEAs .....	116
6.3.7	Wirkungsgrade eines DMFC Systems.....	118
6.4	Charakterisierung Membranverbund aus Nafion und sPAEEN .....	121
6.5	Langzeitverhalten von sPAEEN basierten MEAs .....	130

## **Inhaltsverzeichnis**

---

6.6	Diskussion .....	134
<b>7</b>	<b>DISKUSSION DER ERGEBNISSE .....</b>	<b>137</b>
7.1	Assemblierungstechniken für sPAEEN Membran Elektroden Einheiten .....	137
7.2	Funktionalität von sPAEEN Membran Elektroden Einheiten in DMFC Systemen ..	138
<b>8</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>141</b>
<b>9</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>145</b>
<b>10</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>153</b>
10.1	Abbildungsverzeichnis .....	153
10.2	Tabellenverzeichnis .....	157
10.3	Akronyme, Formelzeichen und Konstanten .....	161
10.3.1	Akronyme .....	161
10.3.2	Formelzeichen .....	162
10.3.3	Konstanten .....	163
10.4	Berechnung Schichtporosität .....	163
10.5	Berechnung der Wasserpermeation .....	163
10.6	Berechnung der Methanolpermeation .....	164





# 1 Einleitung

Die Energiepolitik steht vor der Aufgabe den Konflikt zwischen steigendem Energiebedarf pro Kopf bei gleichzeitigem Anstieg der Weltbevölkerung und kosteneffizienter Energieproduktion zu lösen. Diesem Konflikt klimafreundlich zu begegnen stellt eine Herausforderung für die Energieforschung dar. Die Verwendung von Brennstoffzellen kann dazu beitragen, diesen Konflikt zu lösen, da diese eine besonders effiziente Energiewandlung erlauben. In Brennstoffzellen wird die in einem Brennstoff gespeicherte Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt. Es wird nicht der Umweg über eine thermische Energiewandlung genutzt, so dass der Carnot-Wirkungsgrad nicht der limitierende Faktor der Umwandlung ist.

Bei Direktmethanol-Brennstoffzellen (englisch Direct Methanol Fuel Cell: DMFC) handelt es sich um Energiewandler, die den flüssigen Brennstoff, Methanol, direkt in elektrische Energie umwandeln. Die Betriebsstoffe werden dabei von außen zu- beziehungsweise nach außen abgeführt, so dass ein kontinuierlicher Energiewandlungsprozess in der Brennstoffzelle ermöglicht wird. Der Vorteil der DMFC gegenüber wasserstoffbetriebenen Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEFCs) ist die einfache Speichermöglichkeit des bis 65 °C Umgebungstemperatur flüssigen Methanols. Außerdem weist Methanol bei Raumtemperatur einen volumetrischen Energieinhalt von 15,9 MJ/l auf, während gasförmiger Wasserstoff bei einem Druck von 700 bar nur einen volumetrischen Energieinhalt von 4,7 MJ/l besitzt. Im Gegensatz zu wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellen zielt die Forschung bei einer DMFC nicht nur auf die Erhöhung der Zellspannung der Brennstoffzelle ab, sondern auch auf die Reduzierung der Methanolpermeation, dem unerwünschten Methanoldurchtritt durch die Elektrolytmembran. Aufgrund der Methanolpermeation beläuft sich der Brennstoffnutzungsgrad einer auf dem Stand der Technik beruhenden DMFC auf rund 75 %. Eine Möglichkeit die Permeation zu reduzieren ist die Nutzung alternativer Membranmaterialien anstelle der momentan für die DMFC gebräuchlichen Nafionmembran aus der Gruppe der PFSA Membranen (englisch: perfluorosulfonic acid membranes). Aus der Vielfalt erhältlicher Membranmaterialien haben sich sulfonierte Poly(Aryl Äther Äther Nitril), kurz sPAEEN (englisch: Poly(Aryl Ether Ether Nitrile)), Membranen als vorteilhaft herausgestellt. Diese Membranen weisen aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Nitrilgruppen trotz hoher Sulfonierungsgrade eine geringe Wasseraufnahme auf. Somit ist die Präparation von Membranen mit hoher Protonenleitfähigkeit und geringer Methanolpermeation möglich.

Ziel dieser Arbeit ist die Beurteilung von sPAEEN Membranen hinsichtlich ihres Potentials für den Einsatz in einer DMFC. Um das Potential der sPAEEN Membranen vollständig bewerten zu können, ist es notwendig die Membraneigenschaften und die elektrochemischen Eigenschaften gemeinsam zu betrachten. Erst durch den Betrieb der sPAEEN Membranen in einer DMFC Zelle können für den Einsatz im Brennstoffzellensystem wichtige Kennwerte wie Zellspannung, Wasserpermeation und Methanolpermeation ermittelt werden. Anhand dieser Daten wird der Einfluss der Membranen auf die Wirkungsgrade, die Energieeffizienz und die Einsatzbedingungen des Systems bewertet. Zusätzlich werden die Membranen mit dem Standardmaterial Nafion verglichen, um Vor- und Nachteile und geeignete Einsatzmöglichkeiten in einer DMFC abzuschätzen.

Die Vergangenheit zeigte, dass die Nutzung alternativer Membranmaterialien vor allem an einer geeigneten Assemblierungsmethode mit den zur Verfügung stehenden Nafion basierten Katalysatorschichten zu einer Membran Elektroden Einheit (MEA) scheitert. Durch einen schlechten Kontakt zwischen Membran und Katalysatorschicht traten Probleme wie hohe MEA-Widerstände oder Delamination auf. Niedrige Zellspannungen und geringe Lebensdauern der MEAs waren die Folge. Um die vielversprechenden sPAEEN Membranen in einem DMFC System erfolgreich einsetzen zu können, werden in dieser Arbeit daher unterschiedliche Assemblierungsverfahren wie die Direktbeschichtung oder das Heißpressen hinsichtlich ihrer Eignung zur MEA-Präparation untersucht.

Das momentan verwendete Herstellverfahren für Katalysatorschichten, der Rakelprozess, ist nur bedingt geeignet, um Katalysatorflächen im Labormaßstab herzustellen. Zudem ist die Direktbeschichtung von Membranen, die als Assemblierungsmethode von sPAEEN Membranen in dieser Arbeit untersucht wird, per Rakelprozess sehr aufwendig und nur bedingt reproduzierbar zu gestalten. Als Alternative zum Rakelprozess bietet sich das Siebdruckverfahren zur Herstellung von Katalysatorschichten, insbesondere zur Direktbeschichtung von Membranen, an. Mit diesem kann die Katalysatorschicht in jeder gewünschten Form auf unterschiedliche Substrate, wie zum Beispiel Membranen, gedruckt werden. Der Siebdruck ist daher zur Produktion von kleinen Katalysatorflächen zu Testzwecken hervorragend geeignet. Momentan existieren in der Literatur nur sehr wenige Untersuchungen hinsichtlich der Nutzung des Siebdruckprozesses zur Herstellung von DMFC geeigneten Katalysatorschichten. Die Eignung dieses Verfahrens wird in dieser Arbeit tiefergehend untersucht. Zudem wird der Einfluss unterschiedlicher Betriebsparameter auf die hergestellten Katalysatorschichten näher betrachtet.

## 2 Technischer Überblick DMFC

In diesem Kapitel wird das Funktionsprinzip der DMFC näher erläutert und es werden die wichtigsten Komponenten der Brennstoffzelle vorgestellt und diskutiert. Dabei wird auf die Funktion der einzelnen Komponenten näher eingegangen und der aktuelle Entwicklungsstand aufgezeigt.

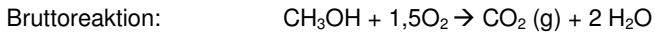
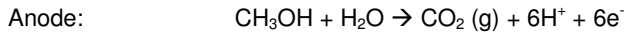
### 2.1 Funktionsprinzip DMFC

Die DMFC gehört zur Gruppe der Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen. Der Polymerelektrolyt kann in alkalischer oder saurer Form vorliegen. Momentan werden saure Elektrolyten den alkalischen Elektrolyten vorgezogen, da sie aufgrund ihrer  $H^+$ -Ionenleitung eine bis zu fünffach höhere Leitfähigkeit, rund 100 mS/cm bei 30 °C, gegenüber der  $OH^-$ -Ionenleitung der alkalischen Elektrolyten, 20 mS/cm bei 30 °C, besitzen [1]. Die DMFC wird in Niedertemperatur-DMFCs (NT-DMFC) und Hochtemperatur-DMFCs (HT-DMFC) unterteilt. Bei der NT-DMFC liegt der Brennstoff in flüssiger Form vor, die Zelle arbeitet drucklos bei Temperaturen kleiner als 100 °C. Die HT-DMFC verwendet Temperaturen größer als 100 °C, so dass der Brennstoff entweder dampfförmig oder druckbeaufschlagt in flüssiger Form vorliegt. Trotz potentiell höherer elektrochemischer Leistung der HT-DMFC wird hauptsächlich die NT-DMFC entwickelt, da die Verfahrensführung wie Wärme- und Wassermanagement der HT-DMFC sehr aufwändig ist [2,3].

Da es sich bei der DMFC um eine Technik handelt, die bereits seit einigen Jahren entwickelt und verfeinert wird und bereits in vielen Literaturquellen beschrieben ist, wird in dieser Arbeit das DMFC Funktionsprinzip nur kurz anhand einer typischen Membran Elektroden Einheit (englisch: Membrane Electrode Assembly: MEA) erklärt, vergleiche Abbildung 2-1. Eine sehr detailliertere Beschreibung kann dem Buch [4, S.3-8] entnommen werden. Eine MEA besteht aus einer elektrisch isolierenden Membran, deren Aufgabe es ist, die Protonen von der Anode zur Kathode zu leiten und die Reaktanden voneinander zu trennen, und zwei Elektroden, die aus einer Gasdiffusionsschicht (englisch: Gas Diffusion Layer, GDL) und einer Katalysatorschicht bestehen [3]. Auf beiden Seiten der MEA befinden sich Gasverteilerplatten (englisch: Flow fields), die die Reaktanden über der aktiven MEA-Fläche verteilen. Durch die Bipolarplatten auf der Außenseite der Zelle werden die Komponenten aufeinander gepresst. Die Bipolarplatten werden kontaktiert, so dass die Elektronen von der Anode zur Kathode fließen können und somit elektrische Arbeit verrichten.

Auf der Anodenseite wird Methanol mit Wasser katalytisch zu Kohlendioxid oxidiert. Dabei werden Protonen und Elektronen freigesetzt. Die Elektronen werden nach außen abgeführt, so dass in einem externen Verbraucher eine elektrische Leistung abgegriffen werden kann. Die Protonen gelangen durch die Membran und reagieren auf der Kathodenseite mit den Elektronen und Sauerstoff zu Wasser, vergleiche Abbildung 2-1 [3]. Sämtliche Reaktionen finden in der Katalysatorschicht an ungefähr 2-5 nm großen Edelmetallpartikeln statt. Der Katalysator liegt als sogenanntes Schwarzmetall vor oder ist auf Ruß geträgert. Die Reaktionen werden wie folgt beschrieben:

## 2 Technischer Überblick DMFC



Die einzelnen Teil- beziehungsweise Zwischenreaktionen der Methanoxidation wurden in der Literatur bereits vollständig dargestellt und werden an dieser Stelle daher nicht weiter erläutert [5].

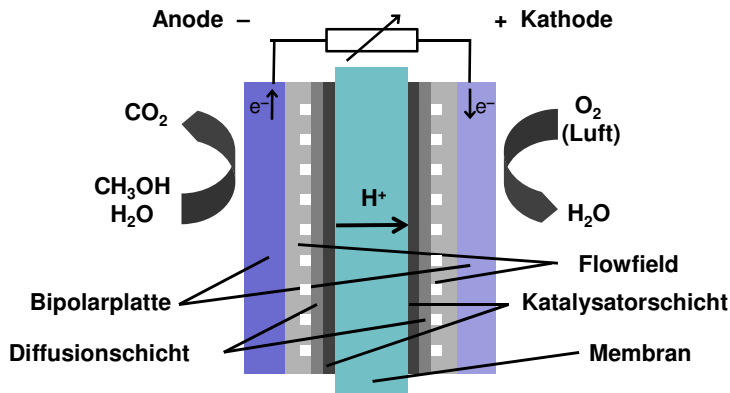


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung einer Brennstoffzelle

### 2.2 Kennzahlen der DMFC

Zur Charakterisierung einer Brennstoffzelle werden unterschiedliche Kennzahlen verwendet, die in diesem Kapitel näher erörtert werden. Durch die Oxidation des Methanols und die Sauerstoffreduktion wird über die Membran ein Potential aufgebaut. Würde die gesamte Reaktionsenthalpie in elektrische Leistung umgewandelt, würde an den Elektroden die Heizwertspannung  $E_H^0$  ( $T^{\circ}=298,15 \text{ K}$  und  $p^{\circ}=1013 \text{ mbar}$ ) erreicht, vergleiche [Formel 2-1]. Diese ist zur Bestimmung des Wirkungsgrads einer Brennstoffzelle wichtig.

$$\frac{\Delta H_R^{\circ}}{z \cdot F} = -E_H^0 \quad [\text{Formel 2-1}]$$

Die vollständige Umwandlung der Reaktionsenthalpie in elektrische Leistung stellt jedoch einen Fall dar, der nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nicht möglich ist, da jede Energiewandlung mit einer Entropieänderung verbunden ist. Ein Teil der chemischen Energie des Methanols wird bei der Reaktion in Entropie umgewandelt ( $\Delta S$ ) was den Exergieanteil senkt. Für die Reaktion verbleibt die freie Enthalpie  $\Delta G_R^0$ .

$$\Delta G_R^{\circ} = \Delta H_R^{\circ} - T \cdot \Delta S \quad [\text{Formel 2-2}]$$

Daraus lässt sich die reversible Zellspannung  $E^0$  definieren.

$$\frac{\Delta G_R^{\circ}}{z \cdot F} = -E^0 \quad [\text{Formel 2-3}]$$

## 2.2 Kennzahlen der DMFC

Diese Zellspannung ist nur von ideal arbeitenden, das heißt abgesehen vom Entropieterm, verlustfrei arbeitenden Brennstoffzellen zu erreichen. Der thermodynamische Wirkungsgrad  $\eta_{th}$  beschreibt die Qualität der thermodynamischen Umsetzung in der Brennstoffzelle.

$$\eta_{th} = \frac{E^0}{E_H^0} = \frac{\Delta G_R^0}{\Delta H_R^0} \quad [\text{Formel 2-4}]$$

Bei der Berechnung der in der DMFC auftretenden Zellspannungen werden die nachfolgenden Stoffangaben verwendet, vergleiche Tabelle 2-1 und Tabelle 2-2 [4, S.34-36]. Den Werten auf der linken Seite wird der Brennwert der Reaktion zugrunde gelegt. Die dargestellten Werte auf der rechten Seite der Tabelle basieren auf dem Heizwert der Reaktion. In dieser Arbeit werden sämtliche Wirkungsgrade auf den Brennwert der Reaktion bezogen. Zur Ermittlung der Wirkungsgrade, die auf dem Heizwert basieren, müssen die Ergebnisse mit dem Wert 1,14 multipliziert werden.

Tabelle 2-1: Stoffangaben der Brennstoffzellenreaktion [4, S.35-38]

Reaktion	Reaktionsenthalpie $\Delta H_{R,u}$ (Brennwert bezogen)	Reaktionsenthalpie $\Delta H_{R,i}$ (Heizwert bezogen)
	[kJ/mol]	[kJ/mol]
$\text{CH}_3\text{OH} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	-726,4	-638,5

Daraus folgen die Zellspannungen:

Tabelle 2-2: Heizwert-und Brennwertspannung der DMFC Reaktion [4, S. 35-38]

Potential	Heizwertspannung $E_H^0$ (Brennwert) [V]	Heizwertspannung $E_H^0$ (Heizwert) [V]
Zellspannung	1,25	1,10

Die DMFC wird normalerweise nicht bei Standardbedingungen betrieben. Diese Abweichung von den Standardbedingungen wird durch die Nernst-Gleichung zur Berechnung der reversiblen Zellspannung erfasst, da sie den Druckeinfluss, den Temperatureinfluss und die Konzentrationen der Reaktanden an der Elektrode berücksichtigt [4, S. 49-55].

$$E_N = E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad [\text{Formel 2-5}]$$

Während des Betriebs der DMFC treten weitere Zellspannungsverluste auf. Durch die sogenannte Methanolpermeation, die in Kapitel 2.3.2 näher erklärt wird, tritt eine Mischpotentialbildung an den Elektroden auf, die die Zellspannungen verringert. Sofern an der Brennstoffzelle eine Last angelegt wird, fließt ein Strom, die Überspannungen nehmen zu und durch diese verringert sich die Spannung der Zelle (vergleiche Abbildung 2-2, U-j-Kennlinie). Diese Überspannungen lassen sich in drei Gruppen unterteilen. Die Verluste der Aktivierungsüberspannung sind auf die Reaktionskinetik zurückzuführen. Diese dominiert bei geringen Stromdichten. Im Bereich des linearen Abfalls dominieren ohmsche Verluste beziehungsweise Ladungstransportverluste, während im Bereich sehr hoher Stromdichten

Stofftransportprobleme auftreten, die die Zellspannung herabsetzen. Dieser Spannungsabfall wird als Konzentrationsüberspannung bezeichnet [4, S.17-19,6].

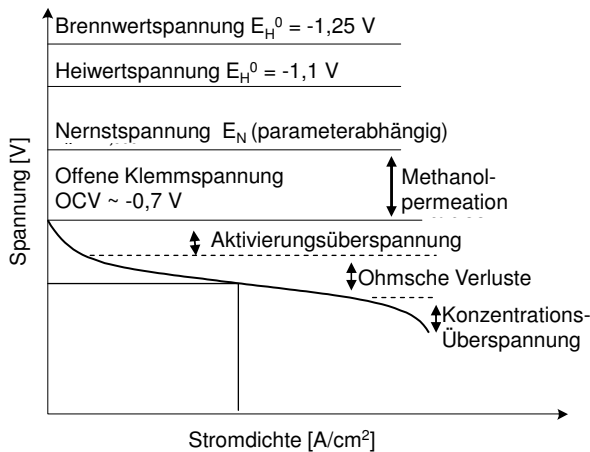


Abbildung 2-2: Elektrische Verluste im Betrieb der DMFC

Mittels des Spannungswirkungsgrads  $\eta_E$  kann die Qualität der elektrochemischen Umwandlung in einer Brennstoffzelle beschrieben werden. Hierzu wird die aktuelle Zellspannung der Brennstoffzelle mit der Heizwertspannung verglichen.

$$\eta_E = \frac{E_Z}{E_H^0} \quad [\text{Formel 2-6}]$$

Die Zellspannung der DMFC kann aufgrund von Degradationserscheinungen abnehmen. Die Degradationserscheinungen werden in reversible Degradation, wie partielle Katalysatoroxidation, temporäres Fluten der Kathode und Austrocknen der Membran, und irreversible Degradationserscheinungen unterteilt. Zu den irreversiblen Degradationserscheinungen gehören der Rutheniumdurchtritt durch die Membran, Verlust aktiver Katalysatoroberfläche, Änderung der Hydrophobizität der GDL, Verlust der Leitfähigkeit der Membran und Delamination zwischen Membran und Elektrodenschicht beziehungsweise Veränderung der Kontaktschicht zwischen Membran und Elektrodenschicht. Diese Änderungen sind im Gegensatz zu den reversiblen Degradationserscheinungen für die Brennstoffzelle lebensdauerbegrenzend. Um die Brennstoffzelle zu einem wettbewerbsfähigen Produkt zu entwickeln muss neben der Steigerung der Leistungsdichte die Langzeitstabilität der Zelle erhöht werden [7- 9].

### 2.3 Wasser- und Methanolpermeation in einer DMFC

Während des Betriebs einer DMFC gelangt sowohl Wasser als auch Methanol ungewollt von der Anodenseite auf die Kathodenseite, vergleiche Abbildung 2-3. Dieser Effekt wird Wasser beziehungsweise Methanolpermeation genannt. Da sowohl die Wasser- als auch die Methanolpermeation direkten Einfluss auf den Betrieb einer DMFC besitzen, werden diese Einflüsse auf die DMFC zunächst anhand von Literaturangaben dargestellt und die wichtigsten Einflussfaktoren herausgearbeitet.

## 2.3 Wasser- und Methanolpermeation in einer DMFC

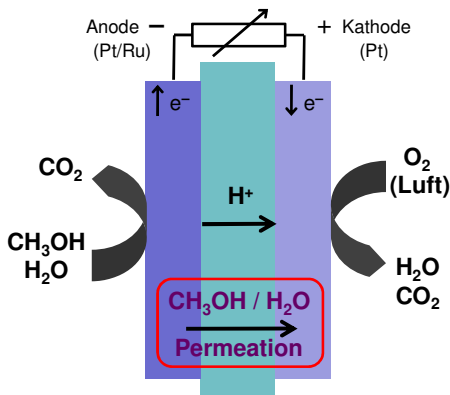


Abbildung 2-3: Prinzip der Wasser- und Methanolpermeation durch eine DMFC

### 2.3.1 Wasserpermeation

Permeierendes Wasser gelangt aufgrund zwei verschiedenen Mechanismen durch die Membran. Auf der Anodenseite der MEA befindet sich, durch das Durchspülen mit wässriger Methanollösung, ein starker Überschuss an Wasser gegenüber der mit Luft durchspülten Kathode. Es entsteht ein Konzentrationsunterschied zwischen Anode und Kathode. Aufgrund dieses Konzentrationsunterschieds diffundieren Wassermoleküle durch die Membran auf die Kathodenseite [7]. Dabei bewegen sich die Wassermoleküle entlang der hydratisierten Membranstrukturen. Dieser Effekt wird durch die Porengröße der Membran und die Polymer-Wasser Interaktion beeinflusst. Die Membranstruktur hat daher entscheidenden Einfluss auf die Wasserdiffusion [10]. Neben der Diffusion permeieren Wassermoleküle aufgrund des Dragmechanismus von der Anode zur Kathode. Unter dem Dragmechanismus versteht man den elektroosmotischen Effekt bei dem, sofern Strom in der Zelle fließt, die Protonen Wassermoleküle hinter sich her durch die Membran ziehen. Je höher die eingestellte Stromstärke, desto höher wird der Drag des Wassers durch die Membran [7,10]. Das Ausmaß des Drageffekts ist membranspezifisch und wird mit dem Dragkoeffizienten angegeben. Dieser beschreibt die Anzahl der Wassermoleküle die pro Proton durch die Membran gezogen werden. Für Nafion Membranen wurde der Dragkoeffizient in Abhängigkeit der prozentualen Wasseraufnahme der Membran (WU [%]) bestimmt, vergleiche [Formel 2-7] [11,12].

$$n = \frac{2,5 \cdot WU}{22} \quad \text{[Formel 2-7]}$$

Die Formel verdeutlicht, dass eine hohe Wasseraufnahme der Membran zu einem hohen Dragfaktor und somit einer hohen Wasserpermeation führt. Da die Wasseraufnahme einer Membran von deren Struktur abhängt, wird der Effekt des Wasserdrags ebenfalls direkt durch die Membranstruktur beeinflusst.

Eine hohe Wasserpermeation führt zu zwei Effekten in der DMFC. Ein Effekt ist, dass viel Wasser auf der Kathodenseite verdunsten kann und so dem System Wärme entzieht. Dies führt zu einer Absenkung der Zelltemperatur, wodurch die Reaktionskinetik in der Zelle



abnimmt. Dies wiederum führt zu einer Erhöhung der Aktivierungsüberspannungen. Dieser Effekt wird ausführlich in [4, S.86-92] beschrieben. Ist eine Verdunstung des Wassers aufgrund von Luftsättigung nicht möglich, kann das vorliegende flüssige Wasser zu Massentransportproblemen in der Zelle und somit zu einer Erhöhung der Konzentrationsüberspannungen führen. Ein weiterer Effekt ist, dass durch eine hohe Wasserpermeation die Wasserautarkie eines Systems beeinträchtigt wird. Unter Wasserautarkie wird der DMFC Systembetrieb verstanden, bei dem die Menge Wasser, welche zur Herstellung der Methanol/ Wasserlösung notwendig ist, im System konstant bleibt, ohne dass Wasser von außen, zum Beispiel durch einen zusätzlichen Tank, zugeführt werden muss. Aus diesem Grund darf nur die Menge Wasser das DMFC System verlassen, welche durch elektrochemische Reaktionen entstanden ist. Sämtliches übriges Wasser, das sich zum Beispiel aufgrund von Wasserpermeation auf der Kathodenseite befindet, muss aus der Kathodenluft auskondensiert und zur Anodenseite zurück gepumpt werden. Eine hohe Wasserpermeation führt daher dazu, dass eine hohe Kondensatorleistung und eine hohe Pumpleistung erforderlich ist, um die Wasserautarkie des Systems zu erreichen. Um diese Nachteile zu vermindern, ist eine geringe Wasserpermeation durch die Membran als Entwicklungsziel anzustreben [13, S.54-56].

### 2.3.2 Methanolpermeation

Bei der DMFC tritt während des Betriebs das Problem auf, dass Methanol aufgrund von Diffusion beziehungsweise Methanol-Drag, deren Mechanismen denen der Wasserdiffusion beziehungsweise dem Wasserdrag entsprechen, ungenutzt durch die Membran von der Anode zur Kathode gelangt, vergleiche Abbildung 2-3. Auf der Kathodenseite reagiert dieses Methanol mit dem dort befindlichen Sauerstoff zu  $\text{CO}_2$ . Dieser Sauerstoff steht dementsprechend nicht für die gewollte elektrochemische Reaktion zur Verfügung. Zudem werden Teile des Platin Katalysators, der in der kathodischen Elektrode die Aufgabe hat, Sauerstoff zu reduzieren, zur Oxidation des permeierten Methanols verwendet. Somit steht für die gewollte elektrochemische Reaktion aufgrund der Methanolpermeation nicht nur weniger Sauerstoff sondern auch weniger nutzbare Katalysatorfläche zur Verfügung. Diese beiden Faktoren reduzieren die Zellspannung, ein Leistungsverlust tritt ein [14,15]. Ein weiterer Leistungsverlust entsteht dadurch, dass Brennstoff ungenutzt verbraucht wird. Dies reduziert den Brennstoffnutzungsgrad  $\eta_{\text{Brennstoff}}$ , vergleiche [Formel 2-8]. Der Brennstoffnutzungsgrad beschreibt das Verhältnis des zur Stromproduktion genutzten Methanols zur Menge des verbrauchten Methanols. Die Menge verbrauchten Methanols ist die Summe des zur Stromproduktion genutzten Methanols und der Methanolpermeation. Die Methanolpermeation kann dabei als Permeationsstromdichte formuliert werden, so dass der Methanolnutzungsgrad auch als Verhältnis des genutzten Stroms zu der Summe des genutzten Stroms und der Permeationsstromdichte ausgedrückt werden kann. Eine Reduktion des Brennstoffnutzungsgrads führt direkt zu einer Reduktion des Zellwirkungsgrads  $\eta_{\text{Zelle}}$ . Der Zellwirkungsgrad ergibt sich aus der Multiplikation des Spannungswirkungsgrads und des Brennstoffnutzungsgrads, vergleiche [Formel 2-9] [15-17].

$$\eta_{\text{Brennstoff}} = \frac{\dot{m}_{\text{Methanol,Nutz}}}{\dot{m}_{\text{Methanol,Verbrauch}}} = \frac{j_{\text{Nutz}} \cdot M_{\text{Methanol}}}{\dot{m}_{\text{Methanol}} \cdot F \cdot z} = \frac{j_{\text{Nutz}}}{j_{\text{Nutz}} + j_{\text{Permeation}}} \quad [\text{Formel 2-8}]$$

## 2.3 Wasser- und Methanolpermeation in einer DMFC

$$\eta_{\text{Zelle}} = \eta_{\text{Brennstoff}} \cdot \eta_E$$

[Formel 2-9]

Die Methanolpermeation einer DMFC ist abhängig von diversen Faktoren. Je höher die Methanolkonzentration auf der Anodenseite ist, desto höher ist die Methanolpermeation. Dies liegt daran, dass sich auf der Kathodenseite der Zelle kein Methanol befindet, sämtliches permeiertes Methanol wird direkt oxidiert. Somit bestimmt die Methanolkonzentration der Anodenseite den Konzentrationsunterschied zwischen Anoden- und Kathodenseite und beeinflusst direkt die Methanoldiffusion von Anode zu Kathode. Um sehr hohe Methanolpermeationsraten aufgrund der Methanoldiffusion während des Betriebs zu vermeiden, wird die Methanolkonzentration typischerweise auf 6 Massenprozent beziehungsweise 2 molar (M) begrenzt [17-19]. Die Methanolpermeation einer DMFC ist außerdem abhängig von der eingestellten Stromdichte. Der Einfluss der Stromdichte auf die Methanolpermeation bei unterschiedlichen Anodenvolumenströmen ist in Abbildung 2-4 dargestellt.

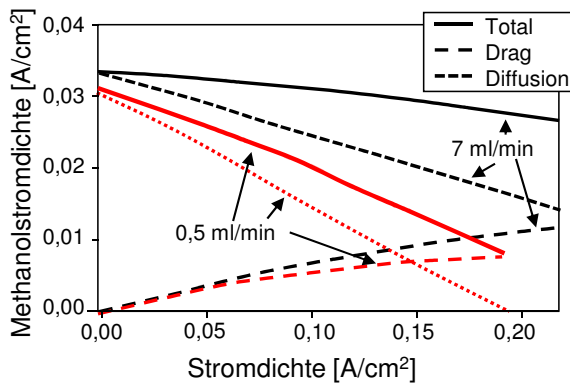


Abbildung 2-4: Abhängigkeit der Methanolpermeation von der Stromdichte [17]

Messbedingungen:  $T = 30\text{ °C}$ ;  $90\text{ }\mu\text{m}$  Membrandicke (Nafion 1135)

Die Abbildung zeigt, dass durch die Erhöhung der Stromdichte die Methanolpermeation abnimmt. Dies ist darauf zurück zu führen, dass während des Zellbetriebs Methanol umgesetzt wird. Dadurch sinkt die effektive Methanolkonzentration an der Membrangrenzfläche, der Konzentrationsunterschied des Methanols wird verringert und die Methanoldiffusion nimmt ab. Die Methanolpermeation aufgrund des Methanol-Drags nimmt hingegen bei zunehmender Stromdichte zu. Dies kann dazu führen, dass der Methanol-Drag gegenüber der Methanoldiffusion dominant ist. Trotz dieses Verhaltens kann jedoch in den Untersuchungen stets ein Abfall der Gesamtmethanolpermeation mit steigender Stromdichte festgestellt werden [17]. In der Literatur wird die Möglichkeit diskutiert, die Dicke der verwendeten Membran zu erhöhen, um die Methanolpermeation durch die Membran zu reduzieren. Es wird eine proportionale Abhängigkeit der Methanolpermeation von der inversen Membrandicke festgestellt. Eine Verringerung der Methanolpermeation durch die Verwendung dickerer Membranen ist daher möglich [17]. In der Literatur wird außerdem gezeigt, dass die Methanolpermeation einer MEA von der Zelltemperatur abhängt. Dabei zeigt die Permeationsrate eine lineare Abhängigkeit von der Zelltemperatur. Beispielsweise weist eine Nafion 1135 basierte MEA bei einer Zelltemperatur von  $70\text{ °C}$  und einer  $0,5\text{ M}$

Methanollösung eine rund  $60 \text{ mA/cm}^2$  höhere Methanolpermeation auf als bei einer Zelltemperatur von  $20^\circ\text{C}$ . Diese Zunahme basiert auf dem Effekt, dass sich die Poren in der Membran mit zunehmender Temperatur vergrößern. Dadurch steigt sowohl die Methanoldiffusion als auch der Drageffekt, was in einer höheren Methanolpermeation resultiert. Hinsichtlich der Methanolpermeation ist der Betrieb einer DMFC bei niedrigen Zelltemperaturen daher vorteilhaft [17].

### 2.4 Aktueller Entwicklungsstand der DMFC-MEA Komponenten

Die in einer DMFC eingesetzten Materialien, vergleiche Abbildung 2-1, beeinflussen die DMFC Betriebscharakteristik. Daher werden die wichtigsten Eigenschaften der Materialien und deren Effekte auf die Betriebscharakteristik der DMFC in diesem Kapitel näher erläutert.

#### 2.4.1 Membran

An eine, für die DMFC geeignete, Membran werden unterschiedliche Anforderungen gestellt. Hierzu gehören eine geringe Durchlässigkeit für Reaktanden und eine gute chemische, thermische und mechanische Stabilität. Weiterhin muss die Membran eine hohe Protonenleitfähigkeit  $\sigma$  besitzen und elektrisch isolierend sein. Eine hohe Protonenleitfähigkeit der Membran ist nötig, um einen geringen Membranwiderstand  $R$  zu gewährleisten, vergleiche [Formel 2-10]. Zusätzlich zu den Eigenschaften müssen eine gute Verfügbarkeit und geringe Kosten der Membran gewährleistet sein [23].

$$R = \frac{d}{\sigma \cdot A} \quad [\text{Formel 2-10}]$$

Die Leitfähigkeit einer Membran wird durch die Anzahl ionenleitender Gruppen, den sulfonierten Gruppen ( $\text{SO}_3$ -Gruppen), in der Membran beeinflusst. Je höher die Konzentration dieser Gruppen ist, desto höher ist auch die Leitfähigkeit der Membran. In einer Membran wird die Konzentration von ionenleitenden Gruppen durch das sogenannte Äquivalenzgewicht (englisch: equivalent weight: EW) bestimmt. Dieses beschreibt das Verhältnis zwischen molaren Äquivalenten von Ionenleiter pro Gramm der trockenen Membran. Dieses Verhältnis kann entweder durch das EW  $[\text{g/mmol}]$  oder durch die Ionenaustauschkapazität IEC (englisch: ion exchange capacity)  $[\text{meq/g}]$  ausgedrückt werden. Dabei gilt  $\text{EW} = 1000 / \text{IEC}$ . Der IEC-Wert einer Membran ist sowohl vom Sulfonierungsgrad, das heißt dem Verhältnis der sulfonierten Gruppen zu den nicht sulfonierten Gruppen im Material, als auch von der Hauptkette der Membran abhängig. Eine Erhöhung des Sulfonierungsgrads führt zu einer Erhöhung der IEC, eine komplexe beziehungsweise schwere Hauptkette verringert die IEC der Membran [24].

Die für die DMFC gebräuchliche Membran ist Nafion aus der Gruppe der PFSA Membranen (englisch: perfluorosulfonic acid membranes). Diese wird im Folgenden näher untersucht, um die wichtigsten Vor- und Nachteile dieser Membran herauszustellen. Ziel dieser Untersuchung ist die Identifikation des Potentials der Entwicklung neuer Membrantypen. In der Nomenklatur folgt der Bezeichnung Nafion eine 3-4 stellige Nummer, wie zum Beispiel Nafion 115. Die ersten zwei Stellen bezeichnen das Äquivalenzgewicht der Membran mit 100 multipliziert. Die letzte beziehungsweise die letzten zwei Stellen bezeichnen die Dicke der Membran in mils (Tausendstel inch) [25]. Nafion Membranen besitzen eine hohe Protonenleitfähigkeit und sind chemisch, thermisch-oxidativ und mechanisch stabil [23,26].

## 2.4 Aktueller Entwicklungsstand der DMFC-MEA Komponenten

---

Wie alle sulfonierten Materialien zeigt auch Nafion eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der relativen Feuchte der Membran. Während eine Nafion 117 Membran bei einer relativen Feuchte von  $\phi = 100\%$  eine spezifische Leitfähigkeit von circa 150 mS/cm aufweist, besitzt die Membran bei  $\phi = 25\%$  nur noch einen Leitfähigkeitswert von 75 mS/cm [27]. Des Weiteren zeigt die Leitfähigkeit von Nafion Membranen eine lineare Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur. Bei einer Nafion 117 Membran wurden bei  $T = 60\text{ °C}$  Leitfähigkeitswerte von 125 mS/cm ermittelt, bei  $T = 90\text{ °C}$  hingegen wurden Werte von 250 mS/cm gemessen [16]. Jedoch wird in [25] gezeigt, dass die Verwendung von Nafion Membranen in einer DMFC zu hohen Wasser- und Methanolpermeationsraten führt. Daher können hohe Methanolkonzentrationen bei der Nutzung von Nafion Membranen aufgrund der zunehmenden Methanolpermeation nicht eingesetzt werden. Dies wurde anhand von elektrochemischen Untersuchungen bei unterschiedlichen Methanolkonzentrationen und somit unterschiedlich hohen Methanolpermeationsraten untersucht, vergleiche Abbildung 2-5. Die Abbildung zeigt die U-j-Kennlinien von Nafion 117 basierten MEAs bei Betrieb mit unterschiedlichen Methanolkonzentrationen [25].

Die Abbildung verdeutlicht, dass hohe Methanolkonzentrationen zu geringeren Zellspannungen der MEA im Vergleich zu niedrigeren Konzentrationen führen. Durch hohe Konzentrationen permeiert viel Methanol durch die Membran und verringert somit das Potential der Kathode. Jedoch ist auch die Anwendung geringer Methanolkonzentrationen wie 0,3 M nachteilig. Aufgrund der geringen Menge an Methanol im Anodenfluss wird die Zelle bei hohen Stromdichten, in diesem Fall ab 200 mA/cm<sup>2</sup>, nur unzureichend mit Brennstoff versorgt. Die Konzentrationsüberspannungen der Zelle nehmen zu. Dies führt zu dem in der Abbildung dargestellten Zellspannungsabfall. Die Abbildung verdeutlicht, dass die Nutzung einer Nafion Membran in einer DMFC zu einer Einschränkung der Betriebsoptionen führt. Höhere Methanolkonzentrationen als 2 M können aufgrund zunehmender Methanolpermeation nicht eingesetzt werden, geringe Konzentrationen, das heißt unter 0,3 M, führen zu einer Einschränkung der möglichen Stromdichten [8,25,26]. Ein weiterer Nachteil von Nafion ist, dass die Herstellung beziehungsweise die Entsorgung der fluorhaltigen, und somit umweltschädlichen, Membranen, teuer ist. So wird ein minimal möglicher Quadratmeterpreis von 24 € für die Membran berechnet [16,27,28]. Aufgrund der Nachteile der Nafion Membranen, hohe Herstellkosten und eine hohe Methanol-beziehungsweise Wasserpermeation, werden in der Literatur unterschiedliche Membranen als Ersatz für die Nafion Membran diskutiert. Diese Membranen werden in Kapitel 2.5.3 näher betrachtet.

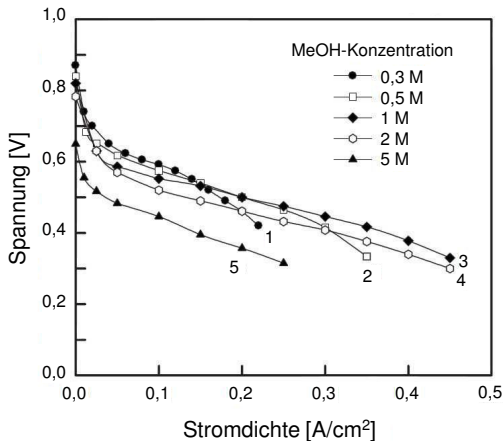


Abbildung 2-5: Einfluss der Methanolkonzentration auf die elektrochemische Leistung einer Nafion 117 basierten MEA [25]

Betriebsbedingungen: Zelltemperatur= 80 °C, Anodenvolumenstrom= 0,36 ml/(min\*cm<sup>2</sup>), Kathodenvolumenstrom= 100 sccm/cm<sup>2</sup>

### 2.4.2 Gasdiffusionsschicht

Die Gasdiffusionsschicht (GDL) hat verschiedene Aufgaben in einer DMFC. Die GDL dient dazu, die Reaktanten beziehungsweise Produkte gleichmäßig über die aktive Fläche der MEA zu verteilen beziehungsweise abzuführen [20]. Die GDL spielt außerdem im Wassermanagement der Kathode der DMFC eine große Rolle. Eine Änderung der Eigenschaften der GDL kann zu einem erheblich unterschiedlichen Wassermanagement in der Brennstoffzelle führen [29]. Die GDL dient auch als elektrischer Leiter für Elektronen. Aus diesem Grund beeinflusst die GDL den elektrischen Widerstand einer MEA beträchtlich. Daher kommen momentan vor allem Kohlenstofffasermaterialien wie Gewebe, Papier oder Vliese zum Einsatz, da diese eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine hohe Stabilität aufweisen [20]. Da das Thema dieser Arbeit die Bewertung des Einflusses unterschiedlicher Membranmaterialien und MEA-Herstellungsverfahren auf das Leistungspotential einer DMFC ist, wird der Einfluss der Gasdiffusionsschicht auf den Betrieb einer DMFC nicht untersucht. Daher wird in sämtlichen Untersuchungen das gleiche Material und die gleiche Struktur der GDLs verwendet.

### 2.4.3 Katalysatorschicht

Für den Betrieb einer DMFC ist der Einsatz von Katalysatoren zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen notwendig. Zur Beschleunigung der Reaktion von Methanol zu CO, beziehungsweise zur Reduktion von O<sub>2</sub> wird Platin (Pt) verwendet. Ruthenium (Ru) wird als sogenannter CO-Katalysator zur Katalyse des CO zu CO<sub>2</sub> eingesetzt [5,21]. Die Reaktivität der Katalysatorpartikel ist abhängig von der Art, der Größe, der Partikelgrößenverteilung, der Struktur und der Umgebung der Partikel [21,22]. Auch die Homogenität der Pt- und Ru-Verteilung kann die Reaktivität des Katalysators und damit die Leistung einer Brennstoffzelle beeinflussen [21]. Neben der hohen Reaktivität sind eine große aktive Oberfläche, eine hohe Kohlenmonoxid

Resistenz und möglichst wenig Nebenreaktionen Anforderungen an den Katalysator [3]. Momentan werden in der DMFC auf der Anodenseite, aufgrund der langsamen Methanolreaktion, Katalysatorbelegungen von 1-4 mg/cm<sup>2</sup> verwendet. Auf der Kathodenseite sind Belegungen von 1-2 mg/cm<sup>2</sup> üblich [30]. Da die Katalysatorschicht das Betriebsverhalten einer DMFC maßgeblich beeinflussen kann, werden die Herstellung einer Katalysatorschicht und mögliche Einflussfaktoren auf die Struktur der Schicht in diesem Kapitel näher dargestellt. Zur Herstellung von Katalysatorschichten werden Katalysatordispersionen benötigt, mit denen ein gewünschtes Substrat beschichtet wird. Anhand von Literaturangaben werden geeignete Lösungsmittel und Dispergiervverfahren zur Herstellung dieser Dispersionen identifiziert.

### **Herstellung der Katalysatordispersionen**

Katalysatordispersionen werden aus Nafion als Elektrolyt, Katalysator, Lösungsmittel als Dispersionsmittel und Wasser hergestellt [31]. Das Ionomer in der Dispersion dient dazu, eine hinreichende Protonenleitfähigkeit der Katalysatorschicht zu gewährleisten und damit den protonischen Widerstand der Schicht gering zu halten [29]. Der Anteil des Ionomers in einer Katalysatorschicht kann die elektrochemische Leistung dieser Schicht entscheidend beeinflussen. In der Literatur wird ein Ionomeranteil in der Katalysatorschicht von 25 Gewichtsprozent (Gew.-%) als optimal eingeschätzt. Mit diesem Anteil können die höchsten Zellspannungen der Katalysatorschicht erreicht werden. Katalysatorschichten mit einem Ionomeranteil von unter 20 Gew.-% weisen aufgrund geringerer Protonenleitfähigkeiten geringere elektrochemische Leistungen auf als die Schichten mit einem Ionomeranteil von 25 Gew.-%. Durch die Verwendung einer sehr hohen Elektrolytkonzentration, das heißt höher als 29 Gew.-%, können zwar sehr hohe Protonenleitfähigkeiten der Katalysatorschicht erreicht werden, es treten jedoch Massentransportprobleme in der Schicht auf, die zu einer Zellspannungsreduktion führen [9,32,33].

Bei der Herstellung von Katalysatorschichten muss gewährleistet werden, dass nach der Verarbeitung der Dispersion ein dauerhaft stabiler Verbund zwischen Membran und Katalysatorschicht beziehungsweise zwischen GDL und Katalysatorschicht besteht [34,35]. Außerdem muss bei der Herstellung einer Katalysatordispersion die Bildung von Agglomeraten verhindert werden. Durch Agglomeration und Kolloidbildung in der Dispersion werden Teile des Katalysators beziehungsweise des Ionomers eingefasst und sind demzufolge in der späteren Katalysatorschicht kein Teil der Dreiphasengrenze. Unter Dreiphasengrenze wird der Bereich verstanden, an dem der auf Kohlenstoff geträgerte Katalysator, protonenleitendes Ionomer und Reaktanden wie Methanol beziehungsweise Sauerstoff, vorliegen. In Agglomeraten eingefasste Partikel haben keine Außenoberfläche und können somit nicht an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen und müssen als Verlust gewertet werden [36-38]. Sofern in einer Dispersion Agglomerate auftreten, kann die Dispersion nur unregelmäßig auf das Zielsubstrat aufgetragen werden. Zugehörige Katalysatorschichten weisen daher eine inhomogene Schichtstruktur auf [38].

Ziel der Dispersionsentwicklung ist die Herstellung einer stabilen Dispersion. Bei stabilen Dispersionen sind die Anziehungskräfte und die Abstoßungskräfte zwischen den Partikeln in der Dispersion gleich. Zu keinem Zeitpunkt tritt eine Agglomeration beziehungsweise eine Sedimentation der Partikel auf. Eine solche stabile Dispersion ist gut zur Herstellung von

## 2 Technischer Überblick DMFC

Katalysatorschichten, selbst mit zeitintensiven Herstellmethoden, das heißt  $T > 5$  Minuten, wie dem Siebdruck, geeignet [38-40]. Zur Herstellung einer stabilen Dispersion muss ein geeignetes Lösungsmittel verwendet werden. In Tabelle 2-3 ist die Eignung unterschiedlicher Lösungsmittel zur Herstellung von Katalysatorschichten dargestellt.

Tabelle 2-3: Vergleich unterschiedlicher Lösungsmittel zur Herstellung von Katalysatorschichten nach [3,35,39,42-46]

	<b>Stabilität Dispersion</b>	<b>Reproduzierbarkeit Schichtherstellung</b>	<b>Dampfdruck bei 20 °C [hPa]</b>
1-Propanol	Ja	Ja	20
2-Propanol	Ja	Ja	43
Ethanol	Ja	Ja	58
Aceton	Ja	Nein	246
Toluol	Nein	Nein	29,1
Ethylenglycol	Ja	Nein	0,05
Butylacetat	Ja	Nein	10,7
1-Butanol	Ja	Nein	6,7
1-Pentanol	Ja	Nein	1,3
1-Hexanol	Ja	Ja	0,93

Die Tabelle zeigt, dass neben 1-Propanol und 2-Propanol, welche momentan als Standardlösungsmittel bei Katalysatordispersion verwendet werden, vor allem das Lösungsmittel 1-Hexanol zur Herstellung von Katalysatordispersionen für die DMFC geeignet ist. 1-Hexanol weist außerdem den geringsten Dampfdruck der Lösungsmittel auf und verdunstet daher am langsamsten. Dies führt zu der geringsten Viskositätsänderung der Dispersion. Aus diesem Grund bietet sich 1-Hexanol zur Herstellung von Katalysatordispersionen gegenüber 1-Propanol und 2-Propanol an. Eine Untersuchung der möglichen Nutzung dieses Lösungsmittels zur Herstellung von Katalysatordispersionen für die DMFC wird daher in Kapitel 5.1.1 durchgeführt.

Neben dem verwendeten Lösungsmittel hat das Dispergiervfahren erheblichen Einfluss auf die Qualität einer Katalysatordispersion. In der Literatur werden drei unterschiedliche Verfahren, das Ultraschallverfahren, der Magnetrührer und das Ultrathurraxverfahren, welches auf dem Rotor Stator-Prinzip beruht, miteinander verglichen. Es wurde festgestellt, dass das Ultraschallverfahren gegenüber Ultrathurrax und Magnetrührer zu den homogensten Schichten führt [47]. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass in den Dispersionen, die auf dem Ultraschallverfahren basieren, weder eine Agglomeration noch eine Sedimentation von Partikeln auftritt. Bei Ultrathurrax basierten Dispersionen wird hingegen oft Agglomeratsbildung in der Dispersion festgestellt, während bei Magnetrührer basierten Dispersionen Agglomeratserscheinungen und Sedimentationserscheinungen auftreten [34,38]. Trotz des Einflusses des Dispergiervfahrens auf die Eigenschaften der Katalysatordispersion wird kein Einfluss des Verfahrens auf die elektrochemische Leistung der resultierenden Katalysatorschichten festgestellt. Diese ist bei allen Schichten vergleichbar. Es wird daher das Ultraschallverfahren als Standarddispersionsverfahren

ausgewählt, da mit diesem Verfahren die homogensten Dispersionen und Katalysatorschichten hergestellt werden können [47].

### Herstellung von Gas-Diffusions-Elektroden

Eine Möglichkeit, Katalysatorschichten für die DMFC herzustellen, ist die Beschichtung der GDL mit Katalysator die damit zur Gas-Diffusions-Elektrode (GDE) wird. In diesem Kapitel wird die Eignung unterschiedlicher Beschichtungstechniken zur Herstellung von GDEs anhand von Literaturangaben untersucht. Dabei werden die Verfahren Sprühauftrag, Rakelprozess und Siebdruckprozess hinsichtlich der Komplexität der Schichtherstellung und der elektrochemischen Leistung der Katalysatorschichten miteinander verglichen und bezüglich ihrer Eignung zur Schichtpräparation bewertet. Die Analyse zeigt, dass sich der Siebdruckprozess prinzipiell am besten für den Herstellprozess eignet. Aus diesem Grund wird der Siebdruckprozess hinsichtlich wichtiger Prozesseinflüsse genauer untersucht.

### Sprühauftrag

Bei der Methode des Sprühauftrags wird die Katalysatordispersion mittels einer Sprühpistole auf das Substrat gesprüht. Das Verfahren des Sprühauftrags ist in Abbildung 2-6 schematisch dargestellt. Die Dispersion wird in eine Spritzpistole, die mit Luft oder Inertgas beaufschlagt werden kann, gegeben. Durch Druckluft wird die Dispersion durch die Düse der Spritzpistole gedrückt und zerstäubt am Ausgang der Pistole. Die entstehenden fein verteilten Tropfen treffen auf das Substrat und bilden aufeinander aufbauend die Katalysatorschicht [9,48]. In der Literatur existieren keine Angaben zu den Eigenschaften der verwendeten Dispersion, wie beispielsweise der Zusammensetzung der Dispersion oder der Viskosität. Auch existieren keine Angaben zum verwendeten Druck, Abstand Sprühpistole-Substrat und der Dauer der Schichtherstellung. Eine Bewertung der Komplexität des Verfahrens ist somit schwierig [9].

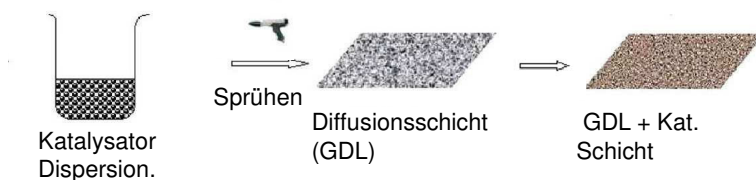


Abbildung 2-6: Prinzip der Katalysatorschichtherstellung per Sprühen/ Pinselauftrag [48]

Beim Sprühauftrag entsteht eine sehr feine Struktur der Schichtoberfläche. In Schichten, die mit der Sprühmethode hergestellt wurden, treten durchschnittliche Partikelgrößen von  $\sim 5 \mu\text{m}$  auf [41]. Bei gesprühten Schichten entstehen viele Mikroporen (kleiner  $2 \text{ nm}$ ), die auf Risse in Agglomeraten hinweisen, im Vergleich zu Meso- ( $2\text{-}50 \text{ nm}$ ) und Makroporen ( $50\text{-}300 \text{ nm}$ ), die durch Risse zwischen Agglomeraten gekennzeichnet sind. Dies führt dazu, dass die Volumenanteile der Mikroporen ( $28 \%$ ) in einem Gramm Katalysatorschicht trotz unterschiedlicher Porengröße vergleichbar mit den Volumenanteilen der Mesoporen ( $32 \%$ ) und den Makroporen ( $40 \%$ ) sind. Durch die große Anzahl an Mikroporen entsteht eine hohe aktive Fläche der gesprühten Schicht. Jedoch wird gezeigt, dass trotz dieser hohen aktiven



Fläche keine signifikante Steigerung der DMFC-Leistung gegenüber anderen GDE-Beschichtungstechniken erreicht werden kann [9].

### Rakeltechnik

Beim Rakelprozess wird das zu beschichtende Substrat unter einem Rakelmesser mit der Rakelgeschwindigkeit  $v_{\text{Rakel}}$  bewegt. Der Abstand zwischen Rakelmesser und Substrat wird als Rakelspalt mit der Rakelhöhe  $d_{\text{Rakel}}$  definiert. Auf das Substrat wird die Katalysatordispersion gegeben. Diese bewegt sich mit dem Substrat durch den Rakelspalt und erfährt dort eine Scherung. Die Scherrate  $\dot{\gamma}$  des Prozesses wird nach folgender Formel ermittelt:

$$\dot{\gamma} = \frac{v_{\text{Rakel}}}{d_{\text{Rakel}}} \quad [\text{Formel 2-11}]$$

Durch den einstellbaren Rakelspalt kann nicht nur die Scherrate der Dispersion beeinflusst werden, sondern auch die Dicke der Katalysatorschicht hinter dem Rakelspalt. Dadurch wird direkt die Menge an Katalysator, die während des Prozesses auf dem Substrat verbleibt, kontrolliert. Durch eine variable Menge des aufgetragenen Katalysators kann die Katalysatorbelegung des Substrats eingestellt werden. Bei dem Rakelprozess kann entweder das Substrat unter dem Rakelmesser bewegt werden oder das Rakelmesser über das Substrat geführt werden. Durch Bewegen des Substrats ist eine kontinuierliche Bandbeschichtung möglich [49]. Die Rakeltechnik ist im Bereich der Lackbeschichtung von Substraten Stand der Technik. Mit diesem Beschichtungssystem können hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten von 12-120 m/min bei Schichtdicken bis zu 20  $\mu\text{m}$  verwendet werden [49, 38]. Der Rakelprozess bietet deshalb die Möglichkeit, GDE Beschichtungen im Großmaßstab herzustellen.

### Siebdruck

Eine weitere Möglichkeit Katalysatorschichten zu produzieren ist der Siebdruckprozess. Die Dispersion wird bei diesem Prozess auf ein Sieb beziehungsweise eine Schablone aufgebracht. Anschließend wird die Dispersion mittels eines flexiblen Rakels unter Druckbeaufschlagung durch das Sieb beziehungsweise die Schablone auf das darunterliegende Substrat gedrückt, an dem die Dispersion haften bleibt. Der Druckvorgang beim Siebdruck untergliedert sich in drei Phasen, die Füllphase, die Kontaktphase und die Auslösephase [50 S.170-175]. In der Füllphase, die vor dem eigentlichen Druckvorgang stattfindet, wird die Dispersion per Flutrakel in die Maschen des Siebes gedrückt. Die Menge an Dispersion, die in die Maschen gelangt, wird durch die Scherrate der Dispersion, die von der Flutgeschwindigkeit  $v_{\text{Siebdruck}}$  und den Schabloneneigenschaften abhängt (Maschenweite  $w$ , Drahtdurchmesser  $d$ , Gewebedicke  $D$ ), beeinflusst, vergleiche [Formel 2-12].

$$\dot{\gamma} = \frac{2 \cdot v_{\text{Siebdruck}} \cdot D}{w^2} \quad [\text{Formel 2-12}]$$

Durch die Wahl einer geeigneten Siebdruckschablone kann außerdem die theoretische Naßschichtdicke  $\delta$  und somit die Belegung einer Katalysatorschicht gemäß [Formel 2-13] beeinflusst werden.

$$\delta = \left( \frac{w}{(w+d)^2} \right) \cdot D \quad [\text{Formel 2-13}]$$

Nach der Füllphase wird in der Kontaktphase das Sieb durch das Druckraket in Linienkontakt mit dem Substrat gebracht. Der Anstellwinkel (Winkel zwischen Rakel und Substrat), die Rakelgeschwindigkeit, die Dispersionskonsistenz und die Geometrie des Siebes bestimmen dabei den Druck, mit dem die Dispersion in den Siebmaschen komprimiert wird. Die komprimierte Dispersion durchdringt dabei das Sieb und wird durch Adhäsionskräfte auf dem Substrat fixiert. In der Auslösephase wird die Dispersion, welche am Substrat haftet, aus dem Sieb ausgelöst. Der Anstellwinkel des Rakels wird von dem eingestellten Rakelwinkel, der Rakelhärte, der Rakeldicke und dem Rakeldruck, dem Druck den das Druckraket auf die Schablone ausübt, beeinflusst. Die zu wählende Sieb- beziehungsweise Maschengröße hängt davon ab, wie viel Dispersion während eines Druckvorgangs auf das Substrat gelangen soll, und welche Partikelgrößen in der Dispersion vorliegen [50 S.170-175,51,52]. Momentan liegen in der Literatur keine Angaben zu den Verarbeitungsparametern von, für die DMFC geeigneten, Katalysatordispersionen vor. Daher wurde der Einfluss der unterschiedlichen Betriebsparameter, das heißt Rakelgeschwindigkeit, Flutgeschwindigkeit und Rakeldruck, auf die Qualität der Katalysatorschicht untersucht. Die Ergebnisse werden im Verlauf dieser Arbeit dargestellt.

Ein Vorteil des Siebdrucks gegenüber anderen Fertigungsverfahren ist die freie Wahl der Siebgeometrie. Dadurch ist dieses Verfahren gut geeignet, Proben im Labormaßstab das heißt mit geringen Flächen, herzustellen. Außerdem kann durch die freie Wahl der Siebgeometrie die Katalysatordispersion passgenau in die gewünschte Geometrie gedruckt werden. Somit werden keine Substratflächen mit Katalysator beschichtet, die später nicht genutzt werden können. Eine Kostenreduktion durch verminderten Katalysatoreinsatz wird erreicht [9]. Ein weiterer Vorteil des Siebdrucks ist die Möglichkeit mehrere Katalysatorschichten übereinander zu drucken. Eine genaue Kontrolle der gewünschten Belegung ist somit möglich. Außerdem besteht durch die Verwendung des Mehrfachsiebdrucks die Möglichkeit einen Belegungsgradienten senkrecht zu der Schicht einzustellen [50]. In der Literatur wird anhand einer PEFC gezeigt, dass Katalysatorschichten, die per Siebdruck hergestellt wurden, eine 5-10 % höhere elektrochemische Leistung als gesprühte Katalysatorschichten aufweisen. Dies wird darauf zurückgeführt, dass Schichten, die auf dem Siebdruckprozess basieren eine gleichmäßigere poröse Schichtstruktur aufweisen, was zu einer besseren Trennung der flüssigen und gasförmigen Phasen in der GDE im Vergleich zu gesprühten Schichten führt [29,51]. Um das Potential des Siebdrucks zur Herstellung von DMFC geeigneten Katalysatorschichten bewerten zu können, wird der Prozess im Verlauf dieser Arbeit hinsichtlich der elektrochemischen Leistung der Katalysatorschichten und des Kosteneinsparpotentials analysiert.

Momentan gebräuchliche Siebdruckdispersionen verwenden einen Feststoffanteil von 25-40 Gew.-% [52-54]. Als Dispersionsmittel werden hochsiedende Lösungsmittel verwendet, um eine Veränderung der Viskosität der Dispersionen während des Siebdruckvorgangs zu vermeiden [52,54]. Es wurden Terpeneol, eine Ethanol/ 2-Propanol-Mischung und 1-Hexanol als geeignete Lösungsmittel beschrieben [29,53,56].

### 2.4.4 Beschichtete Membranen (CCMs)

Neben der GDE Herstellung ist die Beschichtung der Membran mit Katalysator (englisch: Catalyst Coated Membrane, CCM) eine weitere Möglichkeit, MEAs zu produzieren. Bei der CCM-Beschichtung werden zwei Verfahren angewendet. Bei der Direktbeschichtung wird die Katalysatorschicht direkt auf die Membran aufgebracht. In einem weiteren Schritt werden die GDLs mit der CCM assembliert. Bei der Decal-Methode wird die Katalysatorschicht zuerst auf eine Trägerfolie aufgebracht. Anschließend wird die Katalysatorschicht per Heißpressschritt auf die Membran übertragen. In einem abschließenden Verfahrensschritt wird die CCM mit GDLs assembliert. In diesem Kapitel sind die Vor- und Nachteile der CCM-Herstellmethode anhand von Literaturstellen herausgearbeitet. Es wird ein Vergleich zwischen der CCM- und der GDE-Herstellung durchgeführt. Mit dieser Untersuchung soll überprüft werden, ob sich CCMs gegenüber GDEs zur Nutzung in einer DMFC anbieten. Außerdem wird in diesem Kapitel analysiert, inwieweit sich die Direktbeschichtung und die Decalmethode auf die elektrochemische Leistung einer CCM auswirken.

#### Decal-Verfahren

Die Eignung des Decal-Verfahrens zur CCM-Herstellung wird in der Literatur unterschiedlich bewertet. In Teilen der Literatur wurde festgestellt, dass die elektrochemische Leistung der CCMs höher ist als die Leistung der GDE basierten MEAs, vergleiche Abbildung 2-7. Diese höhere Zellspannung wird auf einen verbesserten Kontakt zwischen der Membran und der Katalysatorschicht zurückgeführt. Durch diesen besseren Kontakt ist der MEA Vorwiderstand der CCM basierten MEA gegenüber der GDE basierten MEA circa  $40 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  geringer. Messungen zeigen außerdem, dass der protonische Übergang zwischen Katalysatorschicht und Membran verbessert wird, wodurch der Protonenwiderstand der CCMs gegenüber GDE basierten MEAs circa  $300 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  geringer ist. Dies führt zu höheren Zellspannungen der CCMs gegenüber den GDE basierten MEAs [44,48,57]. Zusätzlich wird in der Literatur erläutert, dass die Katalysatornutzung der CCM-MEAs höher ist als die Nutzung der GDE-MEAs. Während der Assemblierung der GDE-MEAs unter Druck- und Temperatureinfluss wird ein Teil des Katalysators in die Membran und in die GDL gedrückt, wodurch der Katalysator elektrochemisch schlechter genutzt werden kann. Dieser Effekt fällt beim Prozess des Katalysatorübertrags von der Trägerfolie auf die Membran geringer aus. Durch die erhöhte Katalysatornutzung ist die Zellspannung der CCMs gegenüber GDE-MEAs höher [48,55,57]. Aus diesem Grund wird das Decalverfahren in dieser Arbeit zur Herstellung von CCMs genutzt und hinsichtlich seiner Eignung bei unterschiedlichen Membranmaterialien analysiert, vergleiche Kapitel 5.2.1.

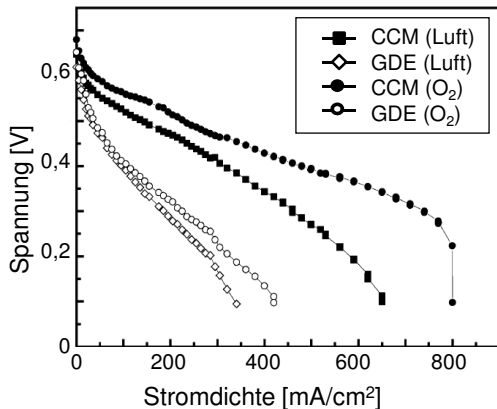


Abbildung 2-7: U-j-Kennlinien von MEAs präpariert mittels Heißverpressen und Decal-Methode bei 90 °C nach [48]

Betriebsbedingungen: Zelltemperatur= 90 °C, Anodenvolumenstrom= 0,25 ml/(min\*cm²), Kathodendruck  $P_{O_2 \& Luft} = 2 \text{ atm}$ , 1 M Methanollösung, Membran Nafion 115

In weiteren Literaturangaben wurden jedoch bei MEAs, die auf der GDE Route basierten höhere Zellspannungen gemessen als bei CCM-MEAs. Bei Verwendung einer 0,5 molaren Methanollösung, einem Durchfluss von 0,25 ml/min und einer Stromdichte von 50 mA/cm² weisen die GDE basierten MEAs durchschnittlich 10 % höhere Zellspannungen auf als die CCM basierten MEAs. Dies wird auf eine geringere Methanolpermeation der GDEs gegenüber den CCMs zurückgeführt. Durch das Eindringen des Katalysators in die GDL während des Pressprozesses verändert sich die Struktur der GDE-Katalysatorschicht, so dass sie den Methanoltransport durch die Schicht stärker hindert als die CCM-Katalysatorschicht. Daher weisen die GDE-Schichten einen Methanoldiffusionskoeffizienten von  $D_{GDE} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  im Vergleich zu dem Koeffizienten der CCMs  $D_{CCM} = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  auf. Diese geringere Methanolpermeation führt zu den höheren Zellspannungen der GDE basierten MEAs gegenüber den CCMs [41].

Zur Herstellung von Katalysatorschichten auf Trägerfolien wurden in der Literatur die Lösungsmittel 2-Propanol, Ethanol, Aceton, Ethylenglycol und Wasser untersucht. Die Untersuchungen zeigen, dass Schichten, die mit 2-Propanol oder Ethanol produziert werden, die Oberfläche der Membran nach dem Übertrag von der Trägerfolie am besten benetzen. Eine einheitliche Schicht kann hergestellt werden, die auf der Membran haften bleibt. Bei den anderen Lösungsmitteln weist die Schicht unregelmäßig beschichtete Stellen auf, die Schicht ist durchsichtig. Es treten zudem Haftungsprobleme auf, die Schicht fällt an manchen Stellen von der Membran ab [44].

### Direkte Beschichtung

In der Literatur wurde untersucht, ob eine Direktbeschichtung der Membran im Vergleich zum Decalverfahren zur Herstellung von CCMs sinnvoll ist. Im Zuge dessen wurde die elektrochemische Leistung von zwei MEAs, die per Direktbeschichtung beziehungsweise per Decalverfahren gefertigt wurden, untersucht, vergleiche Abbildung 2-8. Die Abbildung verdeutlicht, dass die elektrochemische Leistung der direktbeschichteten CCMs höher ist als

die elektrochemische Leistung der Decal-CCMs [58]. Dies kann auf die Struktur der Katalysatorschicht zurückgeführt werden. REM Aufnahmen zeigen, dass direktbeschichtete Katalysatorschichten bei vergleichbarer Katalysatorbelegung höhere Schichtdicken aufweisen als Decal-Schichten. So weist eine direktbeschichtete Schicht bei einer Belegung von  $5 \text{ mg/cm}^2$ , Schwarzmetall als Katalysator, eine Schichtdicke von  $33 \text{ }\mu\text{m}$  auf. Die Schicht, die mittels des Decalverfahrens hergestellt wurde, zeigt hingegen eine Dicke von  $12 \text{ }\mu\text{m}$ . Die direktbeschichteten Schichten besitzen demzufolge eine höhere Porosität, das heißt das Verhältnis zwischen Hohlraum und Feststoff in der Schicht ist höher, vergleiche Anhang 10.4. Dies führt zu einem verbesserten Massentransport durch die Schicht und verringert somit die Konzentrationsüberspannungen [58]. Die geringere Schichtdicke der Decalschicht ist auf den Katalysatortransfer unter Druckeinfluss zurück zu führen. Beim Transfer wird die Katalysatorschicht komprimiert und zeigt deshalb eine geringere Dicke beziehungsweise eine geringere Porosität im Vergleich zur Direktbeschichtung. Der Einsatz der Direktbeschichtung gegenüber dem Decalverfahren zur Herstellung von CCMs ist somit nach [58] sinnvoll und führt zu höheren Zellspannungen der CCMs.

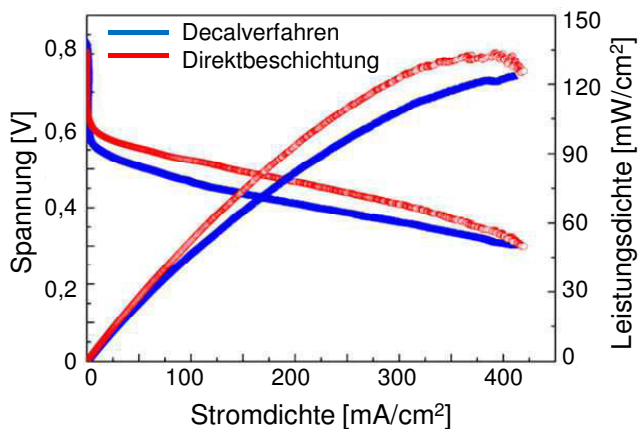


Abbildung 2-8: U-j-Kennlinien von DMFC-MEAs produziert via Decal-Transfer-Methode (DTM) und Direktbeschichtung (DCM) nach [58]

Betriebsbedingungen:  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , Anodenvolumenstrom =  $0,025 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Kathodenvolumenstrom (trocken) =  $4,5 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Membranmaterial: Hydrocarbon (anonym), 1 M Methanollösung

In der Literatur wird festgestellt, dass die Anfertigung von CCMs per Direktbeschichtung zeitintensiver und komplizierter ist als das Decalverfahren. Durch das in der Dispersion befindliche Lösungsmittel erfolgt eine Quellung der Membran während des Beschichtungsvorgangs und eine Verformung der Membran ist die Folge. Dies führt zu inhomogenen Druckbildern auf der Membran, eine vollständig beschichtete Fläche kann nicht gewährleistet werden. Die Lösungsmittelaufnahme der Membran und damit die Quellung der Membran sind abhängig von der Membranstruktur und dem Lösungsmittel in der Katalysatordispersion. Eine Möglichkeit die Membranquellung beim Druckprozess zu vermeiden ist, die Membran vor dem eigentlichen Druckprozess quellen zu lassen. Dies kann mittels eines flüssigen Lösungsmittel/ Wassergemischs oder eines Lösungsmittel/ Wasserdampfs geschehen. Dadurch nimmt die Membran während des Druckvorgangs kein weiteres Lösungsmittel auf, die Membranquellung beziehungsweise –verformung bleibt aus [6,44,54,57,59]. Eine weitere in der Literatur diskutierte Option das Quellen der Membran

## **2.5 Reduzierung der Methanol- und Wasserpermeation**

---

während der Direktbeschichtung zu verhindern, ist die Möglichkeit, die Nafion Membran vor der Beschichtung temporär in  $\text{Na}^+$ -Form beziehungsweise Tetra-butyl Ammonium Form umzuwandeln. Diese Form ist mechanisch und thermisch sehr stabil und kann ohne Vorbehandlung mit Katalysatordispersion bedruckt werden. Nach dem Druckvorgang ist eine Trocknung der CCM unter thermischem Einfluss möglich. Da die  $\text{Na}^+$ -Form kaum protonenleitfähig ist, muss vor dem Einsatz in einer DMFC die Umwandlung der Nafion Membran wieder rückgängig gemacht werden. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass die Verfahrensführung der Membranumwandlung kompliziert und zeitaufwändig ist. Außerdem besteht bei der Umformung der  $\text{Na}^+$ -Membranen in den Ursprungszustand die Gefahr, dass Katalysatorteilchen oxidieren. Geringere elektrochemische Leistungen dieser MEAs sind die Folge [60,61]. Aus diesen Gründen wird die Möglichkeit der Umwandlung der Nafionmembran in  $\text{Na}^+$ -Form zur Direktbeschichtung nicht weiter verfolgt.

Bei der Direktbeschichtung hat die Wahl des Lösungsmittels in der Dispersion nicht nur Einfluss auf die Membranquellung sondern auch auf das spätere Druckbild. Hochsiedende Lösungsmittel mit einer Siedetemperatur größer  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  sind ungeeignet, da sie mittels eines Trocknungsprozesses nur schlecht aus der Membran entfernt werden können, ohne dass die Membran selbst austrocknet. Ein solcher Wasserverlust in der Membran hätte eine irreversible Verringerung der protonischen Leitfähigkeit zur Folge. Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unter  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  sind ebenfalls ungeeignet. Durch hohe Trocknungsgeschwindigkeiten kann eine Versprödung der Katalysatorschicht auf der Membran eintreten, die Haftung der Schicht ist nicht mehr gewährleistet. In der Literatur wurde 2-Propanol als geeignetes Lösungsmittel für Dispersionen für die Direktbeschichtung von Membranen beschrieben [6,44,54,57,59].

### **2.4.5 Heißpressen zum Fügen der MEA**

Momentan wird als Standardassemblierungsverfahren von MEAs ein Heißpressschritt gewählt. Zur Assemblierung der GDE und der Membran beziehungsweise der GDL und der CCM zu einer MEA werden die einzelnen Komponenten unter Temperatur und Druck miteinander verpresst. Für den Pressvorgang wird zur optimalen Verbindung der Komponenten eine Presstemperatur über der Glaspunkttemperatur der Membran beziehungsweise des in der Schicht befindlichen Ionomers verwendet. Sofern die Presstemperatur unter der Glaspunkttemperatur liegt, werden die Elektroden nicht richtig an die Membran angebunden. Dies führt zu zusätzlichen Widerständen in der MEA, die die Zellspannung der MEA verringern. Sofern die Presstemperatur weit über der Glaspunkttemperatur der Komponenten liegt, können morphologische Änderungen beziehungsweise Relaxation der Komponenten auftreten. Eine Verringerung der Protonenleitfähigkeit kann eintreten, eine Reduktion der Zellspannung ist die Folge [31]. Im Falle der, als Standard genutzten, Nafion Membranen beziehungsweise dem Nafion Ionomer liegt die Glaspunkttemperatur, die feuchteabhängig ist, zwischen  $110$  und  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Damit liegt die beste Heißpresstemperatur bei  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  oder höher [15,31,45,62].

## **2.5 Reduzierung der Methanol- und Wasserpermeation**

Es wurde in Kapitel 2.3.2 gezeigt, dass die Methanolpermeation einer DMFC zu einer Reduktion der Zellspannung und einer Reduktion des Brennstoffnutzungsgrads führt. Daher

ist ein Ziel der Optimierung einer DMFC die Reduktion der Methanolpermeation. Aus diesem Grund wurden anhand von Literaturangaben unterschiedliche Möglichkeiten zur Reduktion der Methanolpermeation analysiert. Ziel dieser Analyse war die Identifizierung einer geeigneten Methode zur Reduzierung der Methanolpermeation.

### 2.5.1 Katalysatorschicht-Ansatz

Bei dem Katalysatorschicht-Ansatz wird versucht durch Verändern der Katalysatorschichtstruktur beziehungsweise des Katalysatormaterials die Methanolpermeation zu verringern. Momentan existieren in der Literatur jedoch noch keine Ansätze der Strukturgestaltung beziehungsweise der Materialherstellung, die zu einer verringerten Methanolpermeation geführt haben. Hinsichtlich der Veränderung der Katalysatorschichtstruktur wird momentan an dem Ansatz gearbeitet, den Effekt der Methanolpermeation auf die Zellspannung einer DMFC zu verringern. Dadurch wird die Methanolpermeation jedoch nicht beeinflusst, sondern nur ihre Auswirkungen auf das Potential der Kathode [37,63,64]. Das Ziel dieser Arbeit ist jedoch die nachhaltige Reduktion der Methanolpermeation, daher wird der Katalysatorschicht-Ansatz nicht weiter untersucht.

### 2.5.2 Veränderung des Zellaufbaus

Ein weiterer Ansatz zur Reduktion der Methanolpermeation, welcher in der Literatur diskutiert wird, ist eine Veränderung des Zellaufbaus. Eine zusätzliche Funktionsschicht wird in die Anode oder Kathode der MEA eingebracht, durch die die Methanolpermeation verringert werden soll. Ein so geänderter Zellaufbau wurde in den Untersuchungen von [65] verwendet, vergleiche Abbildung 2-9. Eine poröse Platte, in diesem Fall eine 2 mm dicke Platte aus Aluminiumoxid oder Kohlenstoff wird zwischen der Bipolarplatte und dem Tank mit der Methanol-/ Wasserlösung angebracht. Durch Veränderung der Porosität der Platte wird die Diffusion des Methanols und des Wassers vom Tank zur Bipolarplatte kontrolliert. Die Methanol-/ Wasserlösung muss vom Tank durch die poröse Platte in die Öffnungen der Bipolarplatte gelangen, bevor sie auf der Anodenseite der MEA reagieren kann. Bei diesem Prinzip kann die an der Membran anliegende Methanolkonzentration direkt beeinflusst werden, wodurch eine Kontrolle der Methanolpermeation möglich ist, vergleiche Kapitel 2.3.2 und Kapitel 2.4.1. Mit dieser Veränderung des Zellaufbaus ist es möglich, die Methanolpermeation um 80-90 % zu senken. Untersuchungen zeigen jedoch, dass die Zellspannungen, dieser DMFC Zellen sehr gering sind. So ist die Zellspannung, die bei  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  erreicht wird, mit  $U = 250 \text{ mV}$  im Vergleich zu herkömmlichen Zellen, die Zellspannungen von  $U = 470\text{-}500 \text{ mV}$  ermöglichen, gering [65]. Aufgrund dieser geringeren Zellspannungen wird eine solche Veränderung des Zellaufbaus zur Reduktion der Methanolpermeation in dieser Arbeit ebenfalls nicht weiter untersucht.

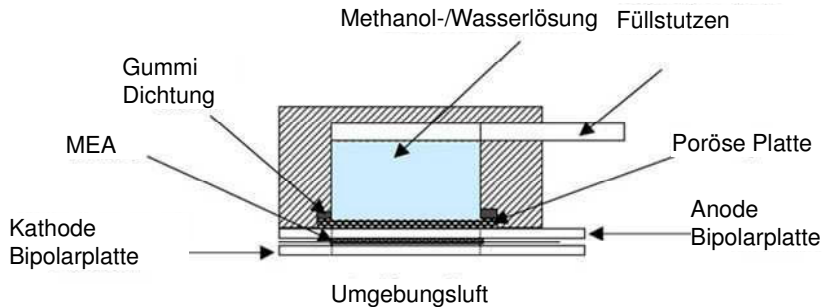


Abbildung 2-9: Prinzipskizze: Einsatz einer porösen Platte zur Reduktion der Methanolpermeation nach [65]

### 2.5.3 Membran-Ansatz

Um die Methanolpermeation einer DMFC zu verringern wird in der Literatur der Ansatz untersucht, die momentan kommerziell verwendete Nafion Membran durch andere Membranmaterialien zu ersetzen. Gegenüber dem Katalysatorschicht-Ansatz und der Veränderung des Zellaufbaus zeigt dieser das größte Potential zur Reduktion der Methanolpermeation. Deshalb wird dieser Ansatz im Verlauf dieses Kapitels anhand von Literaturangaben genauer untersucht.

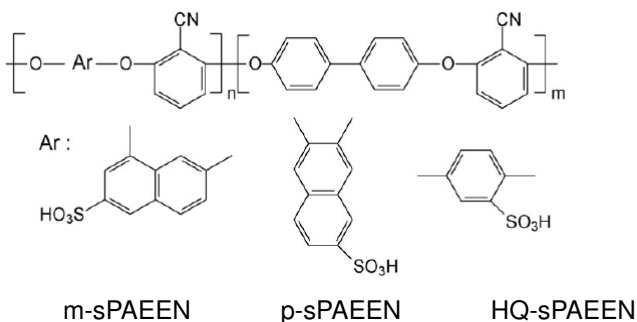
Die eingesetzten Membranen müssen die an Nafion gestellten Anforderungen erfüllen beziehungsweise übertreffen. Die Membranen müssen bei Temperaturen um 70 °C eingesetzt werden können, hohe Protonenleitfähigkeiten, das heißt höher als 50 mS/cm besitzen, chemisch und mechanisch stabil sein und geringe Kosten, kleiner als 10 \$/ kW, aufweisen. Zusätzlich zu diesen Anforderungen muss die Methanolpermeation der alternativen Membranen geringer sein als die Methanolpermeation der Nafion Membranen [16,66-69].

[26] zeigt, dass Membranen mit einer geringen Wasseraufnahme hinsichtlich der Methanolpermeation vorteilhaft gegenüber Membranen mit einer hohen Wasseraufnahme sind. In den gezeigten Untersuchungen führte eine Modifikation der untersuchten Membran, in diesem Fall die Vernetzung der Membran, zu einer verringerten Wasseraufnahme um 50 %. Dies resultierte in einer um circa 70 % reduzierten Methanolpermeation bei 30 °C Umgebungstemperatur. Es wird daher in der Membranentwicklung angestrebt, Membranen mit einer geringen Wasseraufnahme zu fertigen, um eine geringe Methanolpermeation der Membran zu erreichen. Gleichzeitig müssen jedoch hohe Protonenleitfähigkeiten der Membranen garantiert sein, um die Membranwiderstände gering zu halten [26].

Eine Möglichkeit die DMFC hinsichtlich Leistung und Methanolpermeation zu verbessern ist die Verwendung von nicht fluorierten Membranen, sogenannten Hydrocarbon Membranen, anstelle der kommerziell verfügbaren Nafion Membranen. Als Ersatz für Nafion werden momentan sulfonierte Poly(Äther Äther Ketone) (sPEEK) [16], sulfonierte Poly(Aryl Äther Ketone) (sPAEK) [27,70], sulfonierte Poly(Aryl Äther Sulfone) (BPSH) [16], sulfonierte Poly(Aryl Äther Nitrile) (sPAEN) [16,70] und sulfonierte Poly(Aryl Äther Äther Nitrile) (sPAEEN) [10,71] diskutiert. Es wird in der Literatur dargestellt, dass die sPAEEN



Membranen gegenüber den übrigen Membranen die geringste Wasseraufnahme bei vergleichbaren protonischen Leitfähigkeiten aufweisen. Aus diesem Grund wird dieser Membrantyp im Folgenden näher untersucht. Die Membranstruktur der sPAEEN Membranen ist in Abbildung 2-10 dargestellt. Bei sPAEEN Membranen werden Nitrilgruppen (C-N-Gruppen) als Funktionsgruppen in die Membranstruktur eingebracht. C-N-Gruppen besitzen große Dipolmomente, was starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Ketten hervorruft. Dies führt zu hohen Anziehungskräften innerhalb der Membran, wodurch weniger Wasser in die Membran eindringen kann. Daher sind mit dieser Membranstruktur hohe protonische Leitfähigkeiten bei geringer Wasseraufnahme der Membran möglich [66-68,72]. Anhand von Literaturangaben wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels eine genauere Analyse der Eigenschaften der sPAEEN Membranen und ein Vergleich mit einer Nafion Membran durchgeführt.



### Sulfonierte Poly (Aryl Ether Ether Nitrile)

Abbildung 2-10: Struktur sPAEEN-Polymer [67]

Das Polymer für die sPAEEN-Membranen wird durch nukleophile Substitution aus kommerziell erhältlichen Monomeren hergestellt. Aus diesem Grund sind diese vergleichsweise kostengünstig [68]. Es wird eine Preisreduktion von 50-70 % gegenüber Nafion prognostiziert. sPAEEN-Membranen gehören zu der Gruppe "Main-Chain-Membranen", das heißt die Sulfonsäuregruppen sind an der Hauptkette angebracht. Die Säuregruppen in der Membran befinden sich, abhängig von den bei der Herstellung verwendeten Monomeren, in unterschiedlicher Stellung zur Äthergruppe. Abhängig von der Position ihrer sulfonierten Gruppen werden die sPAEEN Membranen in m-sPAEEN (Meta-Stellung in einer Naphtalin-Einheit), p-sPAEEN (Para-Stellung in einer Naphtalin-Einheit) und HQ-sPAEEN (Hydrochinon-Einheit) unterteilt, vergleiche Abbildung 2-10 [66]. Diese Positionen bieten sich an, da sie in einer weniger deaktivierten Position sind, als bei einer ortho-Stellung. Somit ist eine höhere hydrolytische Stabilität der Membran gewährleistet [68]. Aus Gründen der Verfügbarkeit wurden in dieser Arbeit m-sPAEEN und HQ-sPAEEN Membranen untersucht.

[68] zeigt mittels Impedanzmessungen, dass die Abhängigkeit der spezifischen Protonenleitung der sPAEEN Membranen von der Temperatur beziehungsweise der relativen Feuchte der Umgebung vergleichbar mit Nafion Membranen ist. Dies deutet darauf hin, dass die Protonenleitmechanismen und die Aktivierungsenergien bei beiden Polymeren ähnlich sind [68]. In der Literatur wird auch gezeigt, dass die sPAEEN Membranen eine höhere thermische Stabilität als Nafion Membranen aufweisen. Während sich bei Nafion

## 2.5 Reduzierung der Methanol- und Wasserpermeation

Membranen die  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen bei einer Temperatur von 180 °C von der Hauptkette des Polymers abspalten, sind die sPAEEN Membranen bis zu Temperaturen von 260-300 °C stabil [68]. Weitere Eigenschaften der unterschiedlichen Membranen sind in Tabelle 2-4 dargestellt. Die Nummern hinter der Bezeichnung sPAEEN bezeichnen den Sulfonierungsgrad der Membranen. In den Untersuchungen in [68] wurden die sPAEEN Membranen mit Nafion 1110 Membranen mit einer Dicke von 250  $\mu\text{m}$  verglichen, da diese eine vergleichbare Methanolpermeation von circa 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$  aufwiesen.

Tabelle 2-4: Eigenschaften Polymere nach [66 und 67] (ermittelte Werte bei 20 °C beziehungsweise 80 °C)

Polymer	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	IEC [meq/g]	Wasser- aufnahme [vol-%]	Protonen- leitfähigkeit [mS/cm]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	Membran- widerstand [ $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]
<b>m-sPAEEN 60</b>	1,18	1,91	33	78	53	97
<b>HQ-sPAEEN 56</b>	1,17	1,90	44	60	60	101
<b>Nafion 1110</b>	1,98	0,90	38	76	250	280

Die Tabelle zeigt, dass die Dichte der sPAEEN Membranen geringer ist, als die von Nafion Membranen. Die Ionenaustauschkapazität (IEC) der sPAEEN Membranen ist mehr als doppelt so hoch wie die der Nafion Membran, das heißt es befinden sich in einem Gramm einer sPAEEN Membran mehr als doppelt so viele Sulfonsäuregruppen wie in einem Gramm einer Nafion Membran. Dies führt jedoch nicht dazu, dass die Protonenleitfähigkeiten der sPAEEN Membranen höher sind. Um niedrige Membranwiderstände zu erhalten, wurden die sPAEEN Membranen mit einer geringen Dicke gefertigt. In der Literatur wird gezeigt, dass die volumenbezogene Wasseraufnahme der m-sPAEEN Membranen geringer ist, als die von Nafion Membranen. Es wird aus diesem Grund angenommen, dass die Wasser- und Methanolpermeation durch eine MEA, die auf einer solchen Membran basiert, geringer ist [66-68]. Dies wird in der Literatur jedoch nicht nachgewiesen und wird demzufolge im Verlauf dieser Arbeit untersucht.

Momentan existieren in der Literatur wenige Untersuchungen hinsichtlich des Einsatzverhaltens von sPAEEN Membranen in der DMFC. Erste elektrochemische Untersuchungen von sPAEEN basierten MEAs zeigen jedoch, dass deren elektrochemische Leistung höher ist als die Leistung einer Nafion 1110 basierten MEA, vergleiche Abbildung 2-11. Diese höhere elektrochemische Leistung kann auf den geringeren Membranwiderstand zurückgeführt werden. Durch den geringeren Membranwiderstand ist der MEA Widerstand circa 150  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  geringer, wodurch die höheren Zellspannungen erreicht werden [66,67,73]. Jedoch zeigt sich, dass die elektrochemische Leistung der sPAEEN basierten MEAs aufgrund eines schlechten Kontakts zwischen der Membran und der Nafion basierten GDE beeinträchtigt wurde. Eine Analyse der Auswirkungen dieses schlechten Kontakts ist im Laufe dieses Kapitels näher dargestellt.

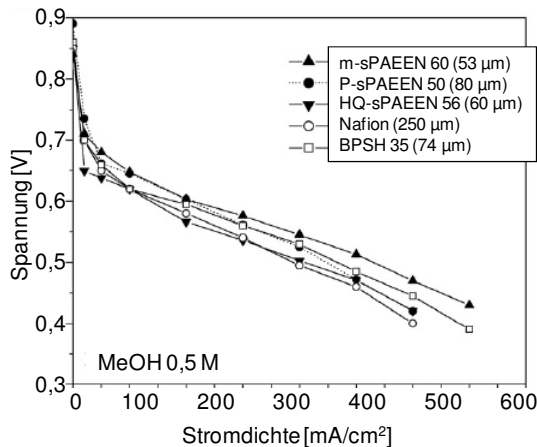


Abbildung 2-11: Elektrochemische Leistung von MEAs mit sPAEEN, BPSH-35, und Nafion Membranen nach [66]

Betriebsbedingungen: Zelltemperatur  $T = 80\text{ °C}$ , Anodenvolumenstrom = 1,8 ml/min, Kathodenvolumenstrom = 1335 sccm, 0,5 M Methanollösung

In den Quellen wurde neben den sPAEEN Membranen außerdem das Membranmaterial BPSH untersucht. Diese Membranen weisen bei gleichen Messbedingungen eine höhere Methanolpermeation,  $72\text{ mA/cm}^2$ , als die sPAEEN Membranen auf. Auch die elektrochemische Leistung der BPSH MEA ist geringer als die der m-sPAEEN beziehungsweise HQ-sPAEEN MEAs, vergleiche Abbildung 2-11 [66,67,73]. Daher wurde die Untersuchung dieses Membranmaterials in dieser Arbeit nicht fortgesetzt.

Durch die Untersuchung der sPAEEN und BPSH basierten MEAs wird in der Literatur festgestellt, dass ein schlechter Kontakt zwischen der Membran und der Nafion basierten Katalysatorschicht besteht. Dieser schlechte Kontakt führt zu hohen Widerständen der Kontaktzone zwischen Membran und Katalysatorschicht. [74] zeigt anhand des Membranmaterials BPSH-35, dass der Widerstand der Kontaktzone zwischen der Hydrocarbon Membran und der Nafion basierten Katalysatorschicht 25 % höher ist als der Widerstand der Kontaktzone zwischen einer Nafion Membran und einer Nafion basierten Katalysatorschicht. Dieser erhöhte Widerstand führt zu einer Reduktion der Zellspannung. Es wird außerdem mittels Widerstandskorrekturen nachgewiesen, dass weitere Verluste der Zellspannung auftreten, die nicht auf den höheren Widerstand der Kontaktzone zurück zu führen sind. Es wird jedoch nicht geklärt, wodurch diese zusätzlichen Zellspannungsverluste entstehen [69,73,74]. Der schlechte Kontakt zwischen der Hydrocarbon Membran und der Nafion basierten Katalysatorschicht wird auf die unterschiedliche Quellung der Komponenten bei Wassereinfluss zurückgeführt. Aufgrund des schlechten Kontakts kann sogar eine Delamination der Komponenten auftreten [74,75]. Es wird in der Literatur gezeigt, dass durch eine solche Delamination die Kontaktzone zu einem dominierenden Faktor hinsichtlich der Zellspannung der MEA werden kann [69]. In den Literaturquellen wird die Katalysatorschicht direkt bei  $75\text{ °C}$  auf die Membranen aufgetragen. Es wird jedoch nicht näher untersucht, inwiefern sich die MEA Herstellung auf die Kontaktzone zwischen der Membran und der Katalysatorschicht auswirkt. Dies wird deshalb in Kapitel 5 dieser Arbeit erörtert.

## 2.6 Zusammenfassung

---

In den Literaturquellen wird außerdem festgestellt, dass der schlechte Kontakt zwischen der Hydrocarbon Membran und der Nafion basierten GDE die Langzeitstabilität einer MEA signifikant beeinflusst. Am Beispiel BPSH wird gezeigt, dass die Alterungsrate der untersuchten MEA bei konstanter Zellspannung circa  $95 \mu\text{A}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$  beträgt. Diese hohe Degradationsrate wird auf zunehmende Delamination der MEA zurückgeführt, welche zu einem Anstieg des MEA Widerstands um  $60 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  innerhalb des untersuchten Zeitraums von 700 Stunden führt. Im gleichen Zeitraum wird bei einer Nafion 117 basierten MEA eine Alterungsrate von  $25 \mu\text{A}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$  festgestellt. Der Anstieg des MEA Widerstands betrug bei den untersuchten Nafion MEAs nur  $7 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  [74,75]. Die Literaturquellen verdeutlichen, dass ein guter Kontakt zwischen Membran und Katalysatorschicht nötig ist, um geringe Alterungsraten der MEAs zu garantieren.

## 2.6 Zusammenfassung

In der Literatur wird die Nutzung von alternativen Membranen anstelle von Nafion als Möglichkeit zur Steigerung der elektrochemischen Leistung, der Reduktion der Kosten und der Reduzierung der Methanol- und Wasserpermeation beschrieben. Die Verwendung dieser Membranen in einer DMFC wurde in diesem Kapitel anhand von Literaturangaben dargestellt. Es wurde dargelegt welche Möglichkeiten und welche Herausforderungen diese neuen Membranen bieten.

Zur Reduktion der Methanolpermeation durch die Membran ist die Nutzung alternativer Membranen anstelle von Nafion vorteilhaft. Es wurde gezeigt, dass sich vor allem Hydrocarbon Membranen, insbesondere die sulfonierten Poly(Aryl Äther Äther Nitril) Membranen, kurz sPAEEN Membranen, als Ersatz anbieten. Diese ermöglichen aufgrund ihrer Membranstruktur die Herstellung von Membranen mit einer hohen Protonenleitfähigkeit und einer geringen Wasseraufnahme. In der Literatur dargestellte Messungen zeigen, dass sPAEEN basierte MEAs bei vergleichbarer Methanolpermeation wie Nafion 1110 basierte MEAs höhere elektrochemische Leistungen besitzen und daher als Alternative zu Nafion geeignet sind.

Es wurde in diesem Kapitel zudem dargestellt, dass das momentane Assemblierungsverfahren der sPAEEN Membranen mit der Nafion basierten Katalysatorschicht, das Aufsprühen des Katalysators auf die Membran bei  $75^\circ\text{C}$ , zu einem schlechten Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt führt. Dies verringert die elektrochemische Leistung und die Langzeitstabilität der MEAs und ist somit nicht als Assemblierungsmethode geeignet. Es wird in Teilen der Literatur beschrieben, dass die Herstellung von CCM basierten MEAs gegenüber GDE basierten MEAs zu höheren Zellspannungen führt. Dies wird auf einen verbesserten Kontakt zwischen Membran und Katalysatorschicht zurückgeführt. Zudem wurde gezeigt, dass die Direktbeschichtung einer Membran zu höheren Zellspannungen führt, als die Herstellung von CCMs per Decalmethode.

Anhand von Literaturquellen wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass der Siebdruckprozess sehr gut zur Präparation von Katalysatorschichten geeignet ist und sich zur Herstellung von Proben in Laboranwendungen anbietet. Zudem bietet dieser Prozess ein hohes Potential zur Einsparung von Katalysator gegenüber dem Rakelprozess und dem Sprühverfahren. Zur

## **2 Technischer Überblick DMFC**

---

Herstellung von Katalysatordispersionen wurde 1-Hexanol als geeignetes Lösungsmittel identifiziert.

### 3 Vorgehensweise und Untersuchungsmethoden

In Kapitel 2 wurden sPAEEN Membranen als vielversprechende Alternative zu Nafion Membranen beschrieben. Um eine vollständige Bewertung der Eignung dieser Membranen durchführen zu können, ist jedoch eine genauere Analyse der sPAEEN Membranen hinsichtlich ihres Einsatzverhaltens in einer DMFC erforderlich. Außerdem ist ein Vergleich mit Membranmaterialien wie Nafion 115, die momentan standardmäßig in der DMFC eingesetzt werden, notwendig, um ein Urteil bezüglich der Konkurrenzfähigkeit der sPAEEN Membranen mit diesen Standardmaterialien fällen zu können. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit die elektrochemische Leistung, die Wasserpermeation und die Methanolpermeation von sPAEEN basierten MEAs im Betrieb bestimmt und mit Nafion basierten MEAs verglichen. Da in Kapitel 2 gezeigt wurde, dass die Zelltemperatur, die Methanolkonzentration, die Stromdichte und der Kathodenvolumenstrom die Zellspannung, die Wasser- und die Methanolpermeation einer Zelle beeinflussen, wird der Einsatz der sPAEEN Membranen bei unterschiedlichen Betriebscharakteristiken untersucht. Um eine vollständige Bewertung der unterschiedlichen Membranen durchführen zu können, werden in dieser Arbeit außerdem die Auswirkungen der Nutzung der unterschiedlichen Membranen auf ein DMFC System in Hinblick auf das Kathodenluftmanagement, das Wassermanagement und den Zellwirkungsgrad diskutiert.

Die Verbesserung der Kontaktzone zwischen der sPAEEN Membran und der Nafion basierten GDE stellt eine der Hauptaufgaben bei der Entwicklung sPAEEN basierter MEAs dar. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit unterschiedliche Verfahren zur MEA-Assemblierung untersucht, die das Ziel haben, die Zellspannung einer sPAEEN basierten MEA zu steigern. Es wird in dieser Arbeit analysiert, ob sich das Heißverpressen, die Nutzung von gelöstem Polymer, das Decalverfahren oder die Direktbeschichtung zur Herstellung von sPAEEN basierten MEAs eignen. Zur Direktbeschichtung der Membranen wird der Siebdruckprozess verwendet. Da noch keine Erkenntnisse hinsichtlich des Einsatzes der Siebdrucktechnik bei der Herstellung von Katalysatorschichten für die DMFC existieren, wird der Prozess in dieser Arbeit näher untersucht. Die in den Untersuchungen verwendeten Katalysatordispersionen basieren auf dem Lösungsmittel 1-Hexanol. Eine vollständige Charakterisierung von 1-Hexanol basierten Katalysatordispersionen beziehungsweise resultierender Katalysatorschichten wurde in der Literatur jedoch noch nicht durchgeführt und ist daher Teil dieser Arbeit.

Bei den durchgeführten Analysen werden diverse Untersuchungsmethoden verwendet, die in diesem Kapitel näher erklärt werden. Zusätzlich werden die unterschiedlichen Präparationstechniken, die in dieser Arbeit eingesetzt werden, näher beleuchtet.

#### 3.1 Membranen

In dieser Arbeit werden Hydrocarbon Membranen untersucht, die das Ziel haben, die Methanolpermeation durch die MEA während des DMFC Betriebs herabzusetzen. Bevor diese Membranen jedoch mit GDEs zu MEAs assembliert und während des DMFC Betriebs charakterisiert werden, werden die Membranen hinsichtlich wichtiger Membraneigenschaften, wie Protonenleitfähigkeit und Wasseraufnahme untersucht.

#### 3.1.1 Protonenleitfähigkeit

Die Protonenleitfähigkeit einer Membran hat direkten Einfluss auf die Zellspannung einer MEA. Dies liegt daran, dass die Protonenleitfähigkeit direkt den Membranwiderstand und somit auch den Widerstand der MEA beeinflusst. Die Ermittlung der Protonenleitfähigkeit der sPAEEN Membranen gibt einen ersten Anhaltspunkt, die Eignung der Membran im Brennstoffzellenbetrieb zu beurteilen. Zur Bestimmung der Protonenleitfähigkeit wird die Membran nach der Vier-Elektrodenanordnung mit den Elektroden kontaktiert. Der Abstand der Elektroden beträgt 10 mm. Der genaue Messaufbau ist in [77] näher dargestellt. Mit diesem Aufbau kann der Membranwiderstand entlang der, streifenförmig geschnittenen, Membran ermittelt werden. Die Messanordnung wird in einer Klimakammer bei definierter Befeuchtung eingebaut. Während der Messungen herrschte stets eine relative Feuchte von  $\varphi = 100\%$ . Die Leitfähigkeit der Membran  $\sigma$  wird gemäß [Formel 3-1] berechnet. Dabei beschreibt  $l$  die Distanz zwischen den Elektroden,  $b$  die Breite der Membran und  $d$  die Dicke der Membran. Der Membranwiderstand  $R$  wurde aus einer AC Impedanzspektroskopie mit einem Frequenzumfang von 500 Hz bis 65 kHz mit einer Amplitude von 20 mV ermittelt. Die Berechnung des Membranwiderstands anhand der ermittelten Impedanzspektren ist in [77] dargestellt. Die Dicke der Membran wird im trockenem Zustand ermittelt.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot d \cdot b} \quad [\text{Formel 3-1}]$$

#### 3.1.2 Wasseraufnahme

In der Literatur wird beschrieben, dass die Methanolpermeation und die Wasserpermeation direkt mit der Wasseraufnahme einer Membran korrelieren [79]. Daher wird die Wasseraufnahme der sPAEEN Membranen gemäß dem in [67] beschriebenen Verfahren ermittelt, um erste Hinweise auf das Wasser- und Methanolpermeationsverhalten der sPAEEN Membranen und der herkömmlichen Nafion Membranen zu erhalten. Für diesen Zweck werden die Membranen unter Unterdruck  $p = 10$  mbar bei  $60^\circ\text{C}$  für 6 Stunden getrocknet und ihr Gewicht ermittelt. Anschließend werden die Membranproben für drei Stunden in deionisiertes Wasser bei  $80^\circ\text{C}$  gelegt. Danach bleiben die Membranen in dem Wasser, welches auf Raumtemperatur abkühlt. Zur Messung des Gewichts im nassen Zustand der Membran wird sämtliches flüssiges Wasser von der Membran abgetupft. Die Wasseraufnahme  $WU$  wird gemäß [Formel 3-2] bestimmt.

$$WU = \frac{m_{\text{nass}} - m_{\text{trocken}}}{m_{\text{trocken}}} \quad [\text{Formel 3-2}]$$

### 3.2 Katalysatorschicht

Teil dieser Arbeit ist die Entwicklung und Herstellung unterschiedlicher Katalysatorschichten. Diese wurden untereinander verglichen und hinsichtlich ihrer Eignung zur Verwendung in der DMFC bewertet. Zur Bewertung dieser Schichten werden diese mit unterschiedlichen Methoden untersucht. Im folgenden Abschnitt werden die unterschiedlichen Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden näher vorgestellt.

## **3.2 Katalysatorschicht**

---

### **3.2.1 Präparation und Charakterisierung von Katalysatordispersionen**

Die in dieser Arbeit verwendeten Anodendispersionen wurden aus Katalysatorpulver (30 Massen-% C mit einer Legierung aus 47 Massen-% Pt und 23 Massen-% Ru von Johnson Matthey), Wasser, Ionomer Lösung (Wasser 45 Massen-%, Alkohol 40 Massen-% und Feststoffanteil 15 Massen-%) und Lösungsmittel hergestellt. Zur Herstellung wurden die Komponenten in einem 8 ml Glas vermischt. Diese Mischung wurde mittels Ultraschall, K76 Finger, dispergiert. Das Dispergieren erfolgte dabei in Intervallen mit je 0,4 Sekunden Dispergierzeit und 0,6 Sekunden Ruhezeit. Die Dispergierzeit betrug 120 Sekunden während eine Dispergierleistung von 50 W verwendet wurde.

Die Rheologie der Dispersion wurde mit einem Rheometer der Marke Anton Paar RHEOPLUS/32 V3.31 PP50 gemessen. Es wurde ein Messprogramm verwendet, bei dem die Scherrate logarithmisch von 1 /s auf 1000 /s gesteigert wurde. Die Kräfte, die auf die Messscheibe,  $d = 50$  mm, wirkten, wurden kontinuierlich gemessen. Aus den gemessenen Kräften und dem vollen Umfang der Scheibe wurden die Viskosität und die Scherspannung berechnet.

### **3.2.2 Präparation und Charakterisierung von Katalysatorschichten**

In dieser Arbeit wird die Verwendung der Siebdrucktechnik als Herstellmethode für Katalysatorschichten diskutiert. Es wurde bei allen Versuchen eine Schablone der Firma DEK mit der Bezeichnung 8/300 (Maschenweite= 950  $\mu\text{m}$ , Gewebedicke= 560  $\mu\text{m}$  und Fadendurchmesser= 300  $\mu\text{m}$ ) verwendet. Mit dieser Schablone kann ausreichend Katalysatordispersion auf das zu bedruckende Substrat, ein Kohlenstoffvlies ohne Microlayer mit der Bezeichnung H2315-I6 von Freudenberg, gedruckt werden, um so eine durchschnittliche Katalysatorbelegung von  $2 \pm 0,2 \text{ mg/cm}^2$  zu erreichen. Da die Qualität der Katalysatorschicht durch die Druckparameter beeinflusst werden kann, werden unterschiedliche Siebdruckparameter zur Herstellung von Katalysatorschichten in dieser Arbeit untersucht. Neben dem Siebdruck wird auch die Rakeltechnik zur Herstellung von Katalysatorschichten verwendet. Zur Herstellung der Schichten wird eine Rakelspalthöhe von 200  $\mu\text{m}$  bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von  $v = 7,5 \text{ mm/s}$  eingestellt. Während die Dispersion über das Substrat, H2315-I6 von Freudenberg, geführt wird, fließt die Dispersion durch den Rakelspalt und verbleibt auf dem Substrat. Zur Trocknung werden die Katalysatorschichten in eine Trocknungskammer gelegt. Dort verblieben sie bei 60 °C für ~4 h. Während des Trocknungsprozesses wird die Luft in der Trocknungskammer kontinuierlich mit einer Luftwechselzahl von 2 /min gewechselt, um eine zu hohe Konzentration der Lösungsmittel in der Trockenkammer zu vermeiden.

Um die Katalysatorschichtdicke zu ermitteln, wird die Dicke des Substrats vor und die Gesamtdicke nach dem Beschichtungsprozess gemessen. Durch Differenzbildung der beiden Werte kann die Schichtdicke bestimmt werden. Die Dickenmessung wird mit einem Dickenmessgerät Cadar RS 232 durchgeführt. Die Katalysatorbelegung wird durch die Differenz des Substratgewichts vor und nach dem Beschichten berechnet.



#### 3.3 MEA Charakterisierung im Betrieb

In der Vergangenheit wurde gezeigt, dass sich neuartige Membranen trotz hervorragender Membraneigenschaften nicht gegenüber dem Standard Material Nafion in der DMFC durchsetzen konnten. Trotz guter Membraneigenschaften war das Verhalten der MEAs im DMFC Betrieb schlechter. Daher werden die neuartigen sPAEEN Membranen hinsichtlich wichtiger DMFC Betriebskenndaten wie Zellspannung, Wasserpermeation, Methanolpermeation und MEA-Widerstände getestet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Kapitel 6 diskutiert.

##### 3.3.1 Charakterisierung der MEAs

Zur Ermittlung der Zellspannung, der Wasserpermeation und der Methanolpermeation einer MEA wurden im Verlauf dieser Arbeit Teststände konzipiert und aufgebaut. Der Aufbau dieser Teststände und die Versuchsdurchführung werden in diesem Abschnitt näher beleuchtet.

##### Aufbau des Teststands

Die MEA-Charakterisierung wird mit einem automatisierten Testverfahren durchgeführt. Das Fließbild des Teststands ist in Abbildung 3-1 dargestellt.

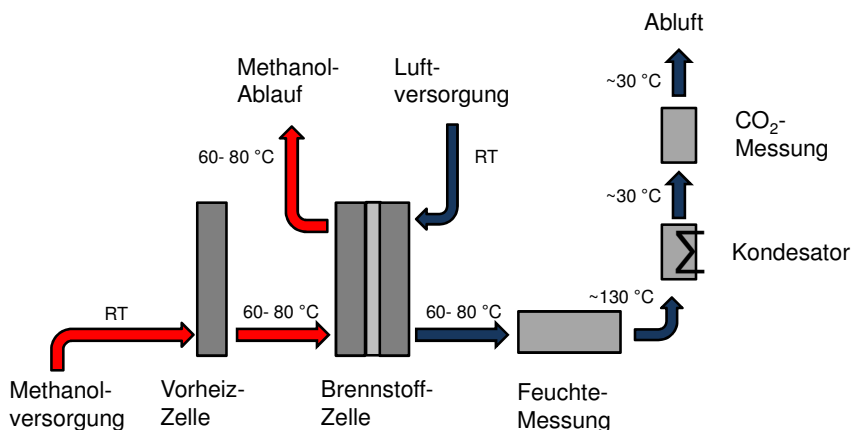


Abbildung 3-1: Fließbild des Messaufbaus zur elektrochemischen Charakterisierung von MEAs

Die Methanollösung wird von einem nicht temperierten Tank (Raumtemperatur RT) in eine Vorheizzelle gepumpt. Anschließend wird das nun auf Brennstoffzellentemperatur erwärmte Methanol/ Wassergemisch anodenseitig in die Zelle gepumpt. In dieser reagieren Teile des Methanols während der Stromproduktion. Nach der Brennstoffzelle (BZ) wird das Methanol/ Wassergemisch im Ablauf entsorgt. Eine Zirkulation ist nicht vorgesehen. So wird sichergestellt, dass die Zelle immer mit der gleichen Methanolkonzentration betrieben wird. Auf der Kathodenseite wird Luft bei RT in die BZ gespeist. Der Überschuss an Luft, der nicht zur elektrochemischen Reaktion genutzt wird, tritt am Ausgang der BZ bei Zelltemperatur wieder aus. Durch die elektrochemische Reaktion und das permeierte Wasser ist die Abluft

nun mit Wasser beladen. Die relative Feuchte hängt dabei von den Betriebsbedingungen und der Menge des Wassers auf der Kathodenseite ab. Die beladene Luft gelangt nach der BZ in eine Feuchtemesskammer, in der die relative Luftfeuchte bestimmt wird. Mit dieser Information lässt sich die Menge des Wassers auf der Kathodenseite berechnen. In der Feuchtemesskammer wird die Luft auf 130 °C erwärmt. Dadurch wird sämtliches ankommendes Wasser verdampft und über die Messung des Feuchtegehalts erfasst. Nach der Feuchtemesskammer wird das in der Luft befindliche Wasser auskondensiert, da der CO<sub>2</sub>-Sensor, der den CO<sub>2</sub>-Gehalt im Abgas misst, nur bei niedrigen Luftfeuchten verlässliche Messsignale liefert. Das während des Zellbetriebs von Anode zur Kathode permeierte Methanol reagiert mit der Kathodenluft zu CO<sub>2</sub>. Sämtliches Methanol, welches nicht mit der Luft reagiert, wird nicht vom CO<sub>2</sub>-Sensor erfasst. Mittels Massenspektroskopie konnte ermittelt werden, dass der Rest an unverbranntem Methanol im Abgas nur 40-50 ppm bei einem Volumenstrom von 30 ml/(min\*cm<sup>2</sup>) beträgt. Dies entspricht weniger als 1 % des permeierten Methanols, vergleiche Kapitel 6. Über 99 % des permeierten Methanols reagiert zu CO<sub>2</sub> und wird vom CO<sub>2</sub>-Sensor erfasst.

#### MEA-Charakterisierung

Zur Ermittlung der U-j-Charakteristik einer MEA wird das Potential zwischen der Anodenseite und der Kathodenseite der Zelle abgegriffen. Sofern eine elektrische Last zwischen der Anodenseite und der Kathodenseite angebracht wird, kann Strom fließen. Dadurch verändert sich das Potential zwischen den Elektroden, die U-j-Charakteristik wird ermittelt, vergleiche Kapitel 2. Bei der Ermittlung der U-j-Charakteristik per automatisiertem Teststand werden 21 U-j-Kennlinien aufgenommen. Nach jeweils 3 Kennlinien werden der Strom und die Reaktandenversorgung abgestellt und die Zelle auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Anschluss folgen ein Aufheizschritt bei Leerlaufspannung und die Ermittlung von 3 weiteren U-j-Kennlinien. Aus den 3 letzten Kennlinien wird die U-j-Charakteristik der MEA gemittelt.

Da die Menge des Wassers, welches von der Anodenseite auf die Kathodenseite in einer DMFC permeiert, entscheidenden Einfluss auf die Auslegung eines DMFC Systems hat, wird untersucht, ob die sPAEEN Membranen zu einer Veränderung der Wasserpermeation führen. Zur Messung der Wasserpermeation wird die relative Feuchte der Luft  $\phi$ , die die BZ verlässt, in einer Feuchtemesskammer gemessen. Mithilfe der Temperatur, die am Punkt des Feuchtesensors herrscht, und des verwendeten Luftvolumenstroms kann auf die Menge Wasser, die sich in der Luft befindet zurückgerechnet werden. Somit kann die Wasserpermeation an unterschiedlichen Betriebspunkten berechnet werden. Die vollständige Berechnung ist in Anhang 10.4 dargestellt. An diesem Verfahren ist nachteilig, dass nur die absolute Menge des Wassers, welche durch die Membran permeiert, gemessen werden kann. Es können keine Aussagen über das Sättigungsverhalten der Kathodenluft während des Betriebs gemacht werden. Mögliche Szenarien der Luftsättigung sind in Abbildung 3-2 dargestellt. Fall 1 beschreibt das Szenario, dass die Luft über der gesamten Länge des Kanals gesättigt ist. In Fall 2 nähert sich der Wasserdampfdruck asymptotisch dem Sättigungsdampfdruck an. Fall 3 beschreibt einen linearen Anstieg des Wasserdampfdrucks bis der Sättigungsdampfdruck erreicht wird. Sofern keine Übersättigung der Luft eintritt, weisen sämtliche Szenarien den gleichen Wasserdampfdruck und somit die gleiche relative Feuchte am Messpunkt auf. Obwohl das Sättigungsverhalten grundsätzlich verschieden ist, werden gleiche Wasserpermeationsraten gemessen.

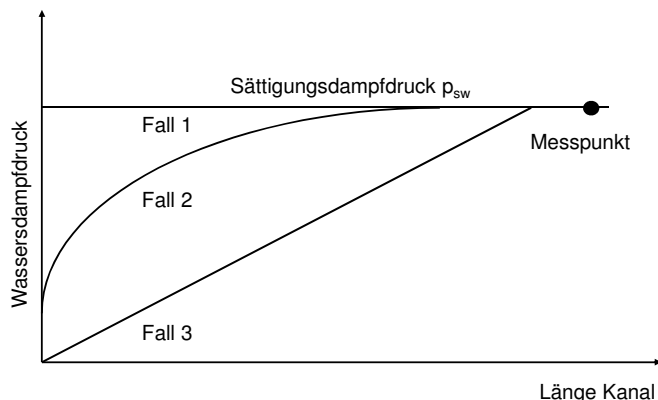


Abbildung 3-2: Sättigungsverhalten der Kathodenluft

Die in dieser Arbeit untersuchten Membranen wurden mit dem Ziel entwickelt, die Methanolpermeation durch die Membranen zu senken. Ob die sPAEEN Membranen zu einer tatsächlichen Abnahme der Methanolpermeation führen, wird mit dem vorgestellten Teststand untersucht. Die Berechnung der Methanolpermeation aus dem  $\text{CO}_2$ -Gehalt, der vorliegenden Temperatur und dem Luftvolumenstrom ist in Anhang 10.6 dargestellt. Bei der Rechnung wird angenommen, dass sämtliches  $\text{CO}_2$ , welches sich auf der Kathodenseite befindet, durch oxidiertes Methanol entstanden ist, welches von der Anodenseite auf die Kathodenseite permeiert ist. Mittels Messungen, die während des Betriebs bei Leerlaufspannung aufgenommen wurden, es tritt hier anodenseitig keine  $\text{CO}_2$  Produktion auf, konnte bestätigt werden, dass das gemessene  $\text{CO}_2$  Signal nicht auf permeiertes  $\text{CO}_2$  zurück zu führen ist. Gewöhnlich wird die Messung der Methanolpermeation bei Leerlaufspannung durchgeführt, um eine mögliche Verfälschung der Messergebnisse aufgrund von permeierendem  $\text{CO}_2$  ausschließen zu können. Es wurden in dieser Arbeit jedoch auch Permeationsmessungen bei Stromfluss durchgeführt. Diese hatten das Ziel, die Methanolpermeation unter anwendungsrelevanten Betriebsbedingungen der DMFC zu untersuchen beziehungsweise den Einfluss der Stromdichte auf die Methanolpermeation zu analysieren.

#### 3.3.2 Impedanzmessung an MEAs

Um MEA Widerstände beziehungsweise Protonenleitfähigkeiten von GDEs während des Betriebs messen zu können, wurden Impedanzmessungen der gefertigten MEAs durchgeführt. Für diese Messungen wurde eine Zahner Zennium Arbeitsstation verwendet (Zahner-Elektrik GmbH & Co.KG). Bei den Messungen wurde ein konventioneller zwei Elektroden Aufbau verwendet. Die Kathode diente dabei als Quasireferenz und als Gegenelektrode. Die Anode diente bei dem Aufbau als Arbeitselektrode und Potentialsensor für die Arbeitselektrode. Für die Impedanzmessungen wurde der Frequenzbereich von 250 mHz bis 50 kHz angefahren, die verwendete Amplitude betrug 10 mV. Die Messungen wurden bei Leerlaufspannung durchgeführt. Aus den erhaltenen Frequenzspektren konnte sowohl der MEA-Vorwiderstand als auch der Protonenwiderstand der GDEs ermittelt werden. Der MEA-Vorwiderstand  $R_0$  beschreibt den ohmschen Widerstand der MEA, das heißt die Summe der Einzelwiderstände der Membran, der Katalysatorschicht, der

### 3.3 MEA Charakterisierung im Betrieb

Kontaktzone zwischen Membran und Katalysatorschicht und den Komponenten GDL, Flowfield und Bipolarplatte. Da in sämtlichen Versuchen dieser Arbeit die Widerstände der Komponenten gleich bleiben, ist ein Unterschied des Vorwiderstands einer MEA direkt auf eine Änderung des Membranwiderstands oder des Widerstands der Kontaktzone zurück zu führen. Der Protonenwiderstand  $R_p$  beschreibt die Summe aus dem Widerstand der Protonenleitung innerhalb einer Katalysatorschicht und dem Widerstand der Protonenleitung von einer Membran in die Katalysatorschicht. Sofern bei Versuchen die Eigenschaften der Katalysatorschicht nicht geändert werden ist eine Änderung des Protonenwiderstands demzufolge auf die Änderung der Protonenleitung von der Membran in die Katalysatorschicht zurück zu führen. Der MEA Vorwiderstand wird aus dem Schnittpunkt des Hochfrequenzteils des Spektrums und dem Realteil des Nyquistplots berechnet. Der Protonenwiderstand kann aus dem niederfrequenten Teil des Spektrums ermittelt werden. Die genaue Auswertung der Impedanzspektren ist in [9], [76] und [77] dargestellt. In Abbildung 3-3 ist das zur Auswertung der Impedanzmessungen verwendete Schaltbild und ein typisches Impedanzspektrum einer DMFC in Nyquistdarstellung gezeigt.

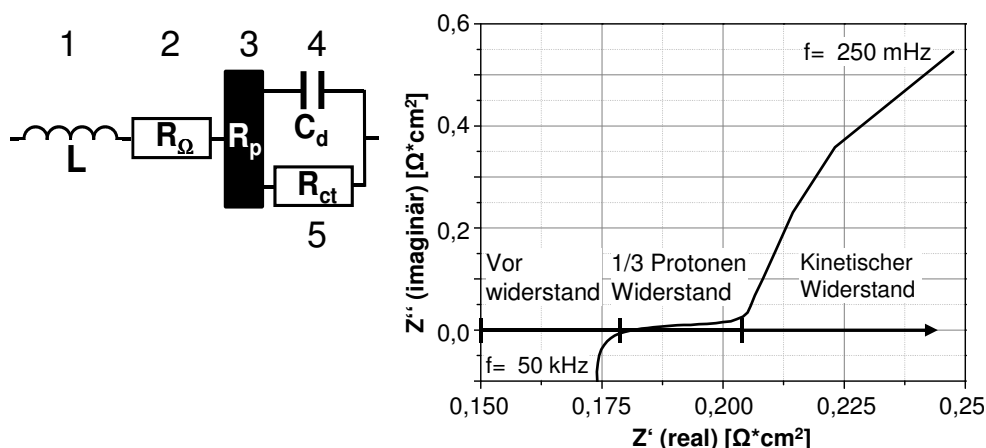


Abbildung 3-3: Aufbau und Auswertung der Impedanzspektroskopie

Das Impedanzspektrum einer DMFC wird durch ein Netzwerk unterschiedlicher Widerstände dargestellt. Diese Schaltung basiert auf dem in [78] erläuterten „transission line model“, welches zur Beschreibung poröser Elektroden verwendet wird. Die Verkabelung einer Zelle wird durch einen induktiven Widerstand (1) beschrieben. Der Vorwiderstand der MEA ist frequenzunabhängig und kann daher als ohmscher Widerstand (2) angesetzt werden. Der Protonenwiderstand der Katalysatorschicht wird durch den Widerstand  $R_p$  (3), der in [78] näher erläutert ist, beschrieben. Bei elektrochemischen Reaktionen an Grenzflächen bildet sich eine Doppelschicht an der Grenzfläche aus, die durch einen kapazitiven Widerstand (4) berücksichtigt werden kann. Der Durchtrittswiderstand  $R_{ct}$  (5) wird durch einen ohmschen Widerstand charakterisiert und gibt Rückschlüsse auf den kinetischen Widerstand der Methanoloxidation. Während bei niedrigen Frequenzen der Kondensatorwiderstand (4) gegenüber dem ohmschen Widerstand (5) dominant ist, ist er bei hohen Frequenzen vernachlässigbar. Somit kann der Widerstand der Kinetik ermittelt werden. Bei mittleren Frequenzen ist Widerstand (3) dominant, so dass aus diesem der Wert des

Protonenwiderstands ermittelt wird. Bei sehr hohen Frequenzen überwiegt der Vorwiderstand (2) die übrigen Widerstände und kann so bestimmt werden. Anhand des ermittelten Vor- beziehungsweise Protonenwiderstands kann der Zellspannungsabfall, der in der MEA aufgrund der Widerstände auftritt, gemäß [Formel 3-3] berechnet werden.

$$\Delta U = j \cdot \Delta R_o + j \cdot \frac{\Delta R_p}{3} \quad \text{[Formel 3-3]}$$

Die Messungen werden bei Methanol/ Luft Betrieb durchgeführt. Dabei wird die Anode mit einer 1 M Methanol/ Wassermischung bei 0,066 ml/(min\*cm<sup>2</sup>) versorgt. Höhere Durchflussraten werden vermieden um einen möglichen Einfluss der Methanolpermeation auf die Impedanzmessung zu vermeiden. Auf der Kathodenseite wird trockene Luft bei Atmosphärendruck mit einem Luftvolumenstrom von 10 ml/(min\*cm<sup>2</sup>) eingespeist. Diese Betriebsbedingungen entsprechen einem normalen Brennstoffzellenbetrieb. Bei diesen Betriebsbedingungen kann ein Einfluss der Konzentrationsüberspannungen auf die Messung ausgeschlossen werden.

## 4 Herstellung und Untersuchung von Hydrocarbon Membranen

In der Literatur wird die Möglichkeit diskutiert, die Methanolpermeation durch eine MEA mittels Verwendung von sPAEEN Membranen anstelle von Nafion Membranen zu verringern, vergleiche Kapitel 2.5.3. Die Eigenschaften der sPAEEN Membranen werden in diesem Kapitel näher dargestellt und mit Nafion Membranen verglichen.

### 4.1 Membranherstellung

Das Polymerpulver zur Herstellung der sPAEEN Membranen wird durch nukleophile Substitution hergestellt. Dabei werden unterschiedliche Monomere und Lösungsmittel vermischt. Die Mischung, die zur Herstellung des HQ-sPAEEN Polymerpulvers zusammengerührt wird besteht aus SHQ (Hydrochinonmonosulfonsäure Kaliumsalz), 2,6 DFBN (2,6-Difluorbenzonitril) und 4,4-BP (4,4'-Bisphenol) und den Lösungsmitteln NMP (1-Methyl-2-pyrrolidon) und Toluol. Hingegen wird zur Herstellung des m-sPAEEN Polymerpulvers 2,6 DFBN, 2,8 DHNS (2,8-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure Natriumsalz) und 4,4-BP mit den Lösungsmitteln DMSO (Dimethylsulfoxid) und Toluol gemischt. Die Mischungen werden unter konstantem Rühren für 24 h erhitzt. Dabei verbinden sich die Monomere zu Polymerketten. Anschließend wird das Polymerpulver in Methanol oder Wasser ausgefällt. Das ausgefällte Polymerpulver wird abschließend getrocknet und kann zur Membranproduktion verwendet werden [66,67].

Es werden zwei Membranstrukturen, die HQ-sPAEEN und m-sPAEEN, verwendet. Beide Membrantypen liegen in drei unterschiedlichen Sulfonierungsgraden vor. Gemäß Abbildung 2-13 wird der Sulfonierungsgrad der Membranen mit dem Verhältnis  $n/(n+m)$  beschrieben. Der Sulfonierungsgrad der Membranen wurde mittels Verbrennungsanalyse überprüft. Dabei konnte bestätigt werden, dass die tatsächliche Anzahl sulfonierter Gruppen mit der angegebenen Menge sulfonierter Gruppen übereinstimmte.

Um die sPAEEN Membranen herzustellen wird zuerst das sPAEEN Polymerpulver in Dimethylacetamid (DMAc) gelöst. Es entsteht eine 18 Gew.-%-tige Lösung. Diese Lösung wird auf eine Glasscheibe gegossen und dort mittels eines Rakels gleichmäßig verteilt. Durch den eingestellten Rakelspalt kann die resultierende Membrandicke kontrolliert werden. Die gegossene Membran wird anschließend unter Stickstoffatmosphäre getrocknet. Die fertig getrockneten Membranen werden in 1 M Schwefelsäure bei 80 °C für 3 Stunden gekocht um diese zu protonieren. Während des Prozesses spalten sich die Kalzium (Ca-) beziehungsweise Kalium (K-) Gruppen von den Sulfonsäuregruppen ab,  $H^+$ -Ionen nehmen ihren Platz ein. Durch die Protonierung der Membran wird die Protonenleitfähigkeit der Membran gesteigert. Dies ist nötig um die für die DMFC Anwendung nötigen spezifischen Protonenleitfähigkeiten von mindestens 0,05 S/cm zu erreichen. Nach der Protonierung in Säure werden die Membranen mit Wasser gewaschen. Die Lagerung der Membranen erfolgt bei Umgebungstemperatur in deionisiertem Wasser.

### 4.2 Spezifische Leitfähigkeit der Membranen

Eine wichtige Membraneigenschaft ist deren spezifische Protonenleitfähigkeit. Diese beeinflusst direkt den Membranwiderstand und hat daher auch direkte Auswirkungen auf die elektrochemische Leistung einer Membran. Aus diesem Grund wurden die spezifischen Leitfähigkeiten der sPAEEN Membrantypen bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung für die m-sPAEEN Membranen sind in Abbildung 4-1 dargestellt. Neben den Ergebnissen für die m-sPAEEN Membranen ist auch die spezifische Leitfähigkeit der Nafion 115 Membran als Funktion der Temperatur dargestellt.

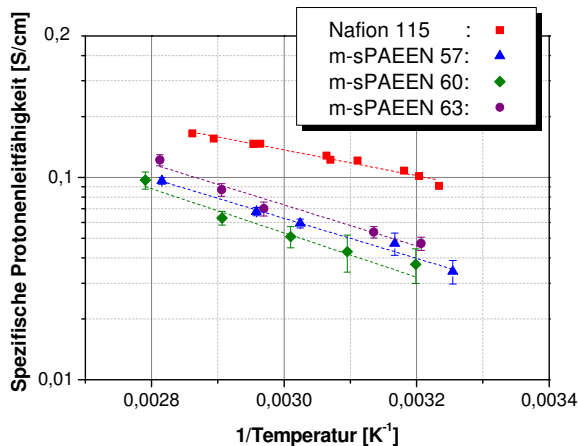


Abbildung 4-1: Spezifische Protonenleitfähigkeit von m-sPAEEN Membranen

Messbedingungen: Luftfeuchte  $\phi = 100\%$

Eine Erhöhung der Temperatur führt gemäß Arrhenius zu einem Anstieg der spezifischen Protonenleitung der untersuchten Membranen, vergleiche [Formel 4-1].

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad [\text{Formel 4-1}]$$

Abbildung 4-1 zeigt, dass die Protonenleitfähigkeit der m-sPAEEN Membranen nur gering von dem Sulfonierungsgrad der einzelnen Membranen abhängt. Der Unterschied der gemessenen Leitfähigkeitswerte der m-sPAEEN Membranen ist geringer als 10 % und liegt damit im Bereich der Standardabweichung. Zudem ist keine direkte Korrelation des Sulfonierungsgrads mit der Protonenleitfähigkeit zu erkennen. So weist die höher sulfonierte m-sPAEEN 60 eine geringere Leitfähigkeit als eine m-sPAEEN 57 Membran auf. Es ist daher davon auszugehen, dass die Unterschiede der Leitfähigkeiten eher auf Effekte der Probenpräparation zurück zu führen sind, als auf den Sulfonierungsgrad. Die Abbildung verdeutlicht weiterhin, dass die protonischen Leitfähigkeiten der m-sPAEEN Membranen geringer sind als die Leitfähigkeit der Nafion 115 Membran. Gemäß der Arrhenius-Gleichung, vergleiche [Formel 4-1], sind die niedrigeren Protonenleitfähigkeiten der m-sPAEEN Membranen gegenüber der Nafion Membran auf eine höhere Aktivierungsenergie des Protonenleitmechanismus zurück zu führen, vergleiche Tabelle 4-1.

## 4.2 Spezifische Leitfähigkeit der Membranen

Tabelle 4-1: Aktivierungsenergie von Nafion und sPAEEN Membranen

	Nafion	m-sPAEEN	HQ-sPAEEN
Aktivierungsenergie [kJ/mol]	5,3	8,6 +/- 0,3	9,0 +/- 0,5

In Abbildung 4-2 sind die spezifischen Leitfähigkeiten der HQ-sPAEEN Membranen, die in drei unterschiedlichen Sulfonierungsgraden vorlagen, als Funktion der Temperatur aufgetragen. Als Referenz sind außerdem die spezifischen Protonenleitfähigkeiten einer Nafion 115 Membran aufgezeigt.

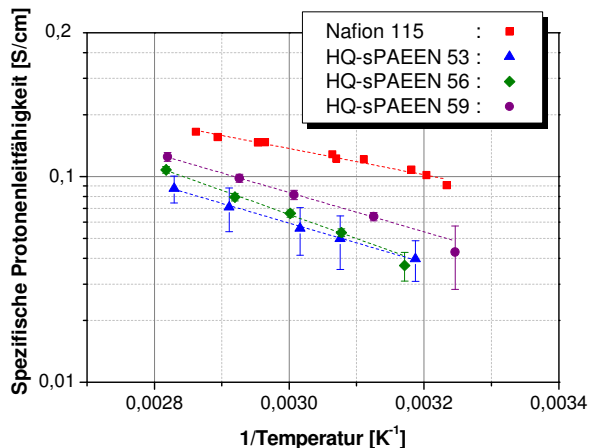


Abbildung 4-2: Spezifische Leitfähigkeit von HQ-sPAEEN Membranen

Messbedingungen: Luftfeuchte  $\phi = 100\%$

Die Abbildung zeigt, dass die am höchsten sulfonierte HQ-sPAEEN Membran, die HQ-sPAEEN 59, auch die höchste spezifische Leitfähigkeit aufweist, während die Membran mit dem niedrigsten Sulfonierungsgrad, die HQ-sPAEEN 53, die niedrigste protonische Leitfähigkeit aufweist. Im Gegensatz zu den m-sPAEEN Membranen korreliert somit bei HQ-sPAEEN Membranen die Protonenleitfähigkeit mit dem Sulfonierungsgrad. Je höher der Sulfonierungsgrad der Membran ist, desto höher ist auch deren spezifische Protonenleitfähigkeit. Bei den HQ-sPAEEN Membranen liegen die ermittelten Werte der Leitfähigkeit für alle Membranen unter den Werten der spezifischen Leitfähigkeit von Nafion 115. Aus der Arrheniusdarstellung wurde ermittelt, dass die HQ-sPAEEN Membranen eine höhere Aktivierungsenergie als Nafion aufweisen, vergleiche Tabelle 4-1. Dies führt zu den geringeren Protonenleitfähigkeiten der HQ-sPAEEN Membranen im Vergleich zur Nafion Membran.

Durch die geringeren spezifischen Protonenleitfähigkeiten der sPAEEN Membranen gegenüber der Nafion 115 Membran sind bei vergleichbarer Membrandicke höhere Membranwiderstände und somit höhere MEA-Widerstände zu erwarten. Um dies zu vermeiden, werden die sPAEEN Membranen mit einer Dicke von circa 40  $\mu\text{m}$ , im Vergleich zu der Membrandicke von  $\sim 127 \mu\text{m}$  der Nafion 115 Membran, gefertigt. Aus dem ermittelten Wert der Protonenleitfähigkeit und der Dicke einer Membran wird deren Membranwiderstand berechnet, vergleiche [Formel 3-1]. Die resultierenden Membranwiderstände sind in



Tabelle 4-2 dargestellt. Die Tabelle verdeutlicht, dass, aufgrund der geringen Membrandicke, der Flächenwiderstand der sPAEEN Membranen trotz der relativ geringen Protonenleitfähigkeit geringer ist als der Flächenwiderstand der Nafion Membranen. Der Anteil des MEA Widerstands, der auf die Membran zurück zu führen ist, ist daher bei sPAEEN basierten MEAs geringer als bei Nafion basierten MEAs.

Tabelle 4-2: Flächenwiderstand der Membranen bei T= 70 °C

Membrantyp	Nafion	HQ-sPAEEN			m-sPAEEN		
	115	53	56	59	57	60	63
IEC [meq/g]	0,89	1,84	1,95	2,05	1,80	1,89	1,97
Leitfähigkeit [S/cm]	0,152	0,078	0,083	0,11	0,082	0,068	0,088
Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	127	41	40	41	40	41	40
Flächenwiderstand [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	0,084	0,052	0,048	0,037	0,048	0,06	0,045

### 4.3 Wasseraufnahme von sPAEEN-Membranen

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Membranen ist deren Wasseraufnahme. Diese beeinflusst nach [79] direkt die Wasser- und Methanolpermeation durch eine Membran. Eine niedrige Wasseraufnahme begünstigt dabei geringe Wasser- und Methanolpermeationsraten. In Versuchen wurde ermittelt, welche Wasseraufnahme die sPAEEN Membranen im Vergleich einer Nafion 115 Membranen besitzen, vergleiche Abbildung 4-3. In der Abbildung ist die Wasseraufnahme sämtlicher sPAEEN Membranen mit ihren unterschiedlichen Sulfonierungsgraden dargestellt. Die Abbildung verdeutlicht, dass bei sämtlichen sPAEEN Membranen die Wasseraufnahme mit zunehmendem Sulfonierungsgrad ansteigt. Gemäß [79] nimmt somit durch Erhöhung des Sulfonierungsgrads auch die Wasser- und Methanolpermeation durch sPAEEN Membranen zu.

Abbildung 4-3 verdeutlicht zudem, dass nur die gering sulfonierten sPAEEN Membranen, die HQ-sPAEEN 53 und die m-sPAEEN 57 Membranen, vergleichbare Wasseraufnahmen wie Nafion 115 Membranen besitzen. Sämtliche höher sulfonierten Membranen weisen höhere Wasseraufnahmen als Nafion 115 Membranen auf. Da es einen Zusammenhang zwischen Wasseraufnahme und Wasserpermeabilität gibt, bietet es sich an, niedrig sulfonierte sPAEEN Membranen in einer MEA einzusetzen, um die Wasser- und Methanolpermeation gegenüber Nafion 115 Membranen zu verringern.

#### 4.4 Zusammenfassung der Eigenschaften von sPAEEN Membranen

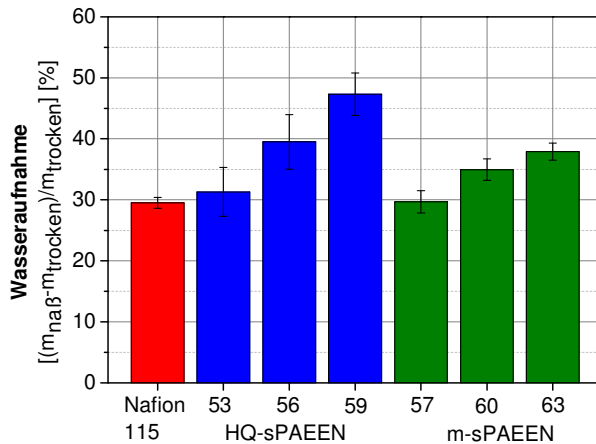


Abbildung 4-3: Wasseraufnahme sPAEEN Membranen

#### 4.4 Zusammenfassung der Eigenschaften von sPAEEN Membranen

Bei sPAEEN Membranen wirkt sich eine Veränderung des Sulfonierungsgrads nicht nur auf die spezifische Protonenleitung, sondern auch auf deren Wasseraufnahme aus. Bei HQ-sPAEEN Membranen führt eine Steigerung des Sulfonierungsgrads zu einer Erhöhung der spezifischen Protonenleitfähigkeit und der Wasseraufnahme der Membranen. Bei m-sPAEEN Membranen beeinflusst eine Erhöhung des Sulfonierungsgrads die Protonenleitfähigkeit hingegen nicht, eine Zunahme der Wasseraufnahme tritt jedoch ein. Sämtliche untersuchten sPAEEN Membranen weisen geringere Protonenleitfähigkeiten als Nafion Membranen auf. Daher wurden die Membranen mit Dicken von  $\sim 40 \mu\text{m}$  gefertigt um geringere Membranwiderstände als Nafion 115 Membranen zu erhalten. Niedrig sulfonierte sPAEEN Membranen wie HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57 weisen eine vergleichbare Wasseraufnahme wie Nafion 115 auf, während höher sulfonierte Membranen höhere Wasseraufnahmen als Nafion zeigen. Gemäß [79] sind demzufolge vor allem niedrig sulfonierte sPAEEN Membranen geeignet, die Wasser- und Methanolpermeation einer MEA zu verringern.



## 5 Elektroden- und MEA-Präparation mit sPAEEN-Membranen

In Kapitel 2.5 wurde dargelegt, dass sich sPAEEN Membranen aufgrund ihrer geringen Membranwiderstände bei moderater Wasseraufnahme für den Einsatz in einer DMFC anbieten. Durch den schlechten Kontakt zwischen der Membran und einer Nafion basierten Katalysatorschicht wird jedoch die Zellspannung der MEAs reduziert. Der Kontakt zwischen einer Membran und einer Katalysatorschicht und somit die Zellspannung der MEA wird maßgeblich durch das verwendete Assemblierungsverfahren bestimmt. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel unterschiedliche Assemblierungsverfahren, darunter die CCM Produktion, das Heißpressen und gelöstes sPAEEN Polymer als Haftvermittler, hinsichtlich der Möglichkeit untersucht, die MEA- Widerstände zu verringern und somit die Zellspannungen zu erhöhen. Zur CCM-Herstellung wird der Siebdruckprozess verwendet. Da dieser momentan in der Literatur noch nicht für die Produktion von DMFC geeigneten Katalysatorschichten untersucht wurde, werden in diesem Kapitel die wichtigsten Einflussfaktoren auf den Prozess geprüft und bewertet. Die dargestellten Ergebnisse wurden teilweise bereits in [80] und [81] veröffentlicht.

### 5.1 Siebdruck als Herstellungsmethode für Katalysatorschichten

Wie bereits in Kapitel 2.4.3 dargelegt, bietet sich der Einsatz der Siebdrucktechnik zur Katalysatorschichtherstellung an. In diesem Kapitel wird der Siebdruckprozess hinsichtlich seiner Eignung zur Herstellung von Katalysatorschichten analysiert. Zu diesem Zweck wird in einem ersten Schritt eine siebdrucktaugliche Katalysatordispersion entwickelt. Anschließend wird der Siebdruckprozess hinsichtlich geeigneter Prozessparameter zur Herstellung von Katalysatorschichten untersucht. Ziel ist die Entwicklung von Katalysatorschichten mit einer hohen elektrochemischen Leistung.

#### 5.1.1 Dispersionsherstellung mit 1-Hexanol

Typischerweise wird zur Herstellung von Katalysatordispersionen eine Mischung aus 1-Propanol und 2-Propanol verwendet. Aufgrund des hohen Dampfdrucks der Lösungsmittel können diese Dispersionen jedoch nicht in einem Siebdruckprozess verwendet werden, da die Lösungsmittel bei Raumtemperatur in kurzer Zeit verdunsten, die festen Bestandteile der Dispersion bleiben zurück, wodurch die Dispersion zu viskos wird und sich nicht mehr verarbeiten lässt. Um trotz steigender Viskosität der Dispersion eine gleichmäßige Katalysatorschicht herstellen zu können, müssten während der Schichtherstellung die Verarbeitungsparameter ständig verändert werden. Um dies zu vermeiden wurde bei der Dispersionsherstellung ein anderes Lösungsmittel eingesetzt. Aus der Vielzahl geeigneter Lösungsmittel, die in Kapitel 2.4.3 beleuchtet wurden, wies 1-Hexanol den geringsten Dampfdruck bei einer Temperatur von 20 °C auf. Demzufolge verdampft bei Katalysatordispersionen, die auf diesem Lösungsmittel basieren, das Lösungsmittel langsamer, so dass sie sich über einen längeren Zeitraum verarbeiten lassen. Somit sind sie am besten für zeitintensive Beschichtungstechniken, das heißt  $T > 5$  Minuten, geeignet. Es wird daher in diesem Kapitel analysiert, ob sich 1-Hexanol zur Herstellung von Katalysatordispersionen eignet.

### Einfluss des Lösungsmittels auf die Katalysatorschichten

Momentan wird zur Herstellung von Katalysatordispersionen eine Mischung aus 1-Propanol und 2-Propanol im Verhältnis 1:3 verwendet. Um die Eignung von 1-Hexanol zur Herstellung von Katalysatorschichten zu ermitteln, wurden die auf diesem Lösungsmittel basierten Dispersionen mit 1-Propanol/ 2-Propanol basierten Dispersionen verglichen. Die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel sind in Tabelle 5-1 aufgezeigt. Da neben den Lösungsmitteln Wasser in der Dispersion verwendet wird, sind auch dessen Eigenschaften in der Tabelle aufgeführt. Die größten Unterschiede zwischen den Lösungsmitteln, die die Dispersion und damit die Katalysatorschichten beeinflussen, sind der Dampfdruck, der das Trocknungsverhalten der Dispersion beeinflusst und die Oberflächenspannung, die Einfluss auf das Eindringverhalten der Dispersion in die GDL besitzt. Da in diesem Kapitel die Möglichkeit genutzt werden soll, Lösungsmittel mittels Waschen mit Wasser aus Katalysatorschichten zu entfernen, ist die Löslichkeit des Lösungsmittels in Wasser ebenfalls dargestellt.

Tabelle 5-1: Eigenschaften der Lösungsmittel nach [82]

Lösungs- mittel	Formel	Dichte (20 °C)	Molare Masse	Dampf- druck	Oberfl.- spannung	Löslichkeit mit Wasser
		g/cm <sup>3</sup>	g/mol	hPa	kg/s <sup>2</sup>	g/l
1-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	0,80	60,1	20	0,0237	∞
2-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	0,79	60,1	43	0,0228	∞
1-Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	0,82	102,2	0,93	0,0264	6
Wasser	H <sub>2</sub> O	1,0	18,0	23	0,072	∞

Die Herstellung einer Katalysatorschicht dauert bis zu 5 Minuten. Während dieser Zeit kann das eingesetzte Lösungsmittel verdunsten, was eine Viskositätsänderung der Dispersion zur Folge hat. Diese Änderung der Viskosität wurde für unterschiedliche Dispersionen ermittelt, vergleiche Abbildung 5-1. In Tabelle 5-2 wurden die in Abbildung 5-1 dargestellten Verläufe linear angenähert ( $R^2 = 85,0 \%$ , Standardschätzfehler = 8 mPa\*s). Zur Ermittlung des Einflusses der Trocknungsdauer wurde ein Teil der hergestellten Dispersion auf den Probenteller des Rheometers aufgebracht. Dort verblieb die Dispersion für die in der Abbildung angegebene Trocknungsdauer bei 20 °C unter Luftatmosphäre. Die Luftwechselzahl der Umgebung, in der die Untersuchung durchgeführt wurde, betrug 8 /h. Sobald die gewünschte Trocknungsdauer erreicht war, wurde die Viskosität der Dispersion ermittelt.

Die Abbildung und die Tabelle zeigen, dass sich bei der auf 1-Propanol/ 2-Propanol basierten Dispersion eine signifikante Veränderung der Viskosität einstellt. Bei einer Schergeschwindigkeit von 10 /s und 100 /s tritt innerhalb der betrachteten Zeitspanne von 360 Sekunden, der durchschnittlichen Beschichtungsdauer eines Siebdruckprozesses, eine Viskositätssteigerung von 100 % auf. Diese Viskositätsänderung ist circa 10 mal so groß wie die Viskositätssteigerung, die bei einer 1-Hexanol basierten Dispersion eintritt. Aufgrund des geringeren Dampfdrucks gegenüber 1-Propanol beziehungsweise 2-Propanol verläuft der Prozess der Viskositätssteigerung bei 1-Hexanol langsamer. Dadurch ist die Dispersion langzeitstabiler und besser für zeitintensive Beschichtungsverfahren geeignet.

## 5.1 Siebdruck als Herstellungsmethode für Katalysatorschichten

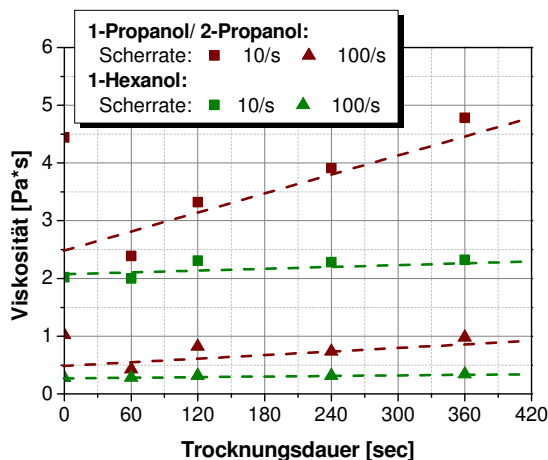


Abbildung 5-1: Viskositätsänderung von, auf unterschiedlichen Lösungsmitteln basierenden, Dispersionen

Feststoffanteil in der Dispersion (0 sec):  $\beta_{1\text{-Propanol/ 2-Propanol}} = 0,169 \text{ g/ml}$ ;  $\beta_{1\text{-Hexanol}} = 0,130 \text{ g/ml}$

Tabelle 5-2: Fitparameter der Viskositätsänderung von Katalysatordispersionen

	1-Propanol/ 2-Propanol		1-Hexanol	
	10/s	100/s	10/s	100/s
Steigung a [mPa]	7,4	1,43	0,79	0,1
Achsenabschnitt b [Pa*sec]	2,2	0,46	2,1	0,3

Zum Vergleich der 1-Hexanol und 1-Propanol/ 2-Propanol basierten Dispersionen hinsichtlich der Schichtpräparation wurden Katalysatorschichten via Rakelprozess gefertigt. Der Siebdruckprozess konnte nicht verwendet werden, da die Viskositätsänderung der 1-Propanol/ 2-Propanol basierten Schicht zu groß war, um eine hinreichende Oberflächenqualität zu gewährleisten. Nach der Katalysatorschichtpräparation wurden die 1-Hexanol beziehungsweise 1-Propanol/ 2-Propanol basierten Schichten gemäß der Standardprozedur getrocknet. Anschließend wurde überprüft, ob die Lösungsmittel durch den verwendeten Trocknungsprozess aus der Katalysatorschicht entfernt werden können. Dafür wurden Probenstücke aus den Schichten entnommen und diese in einer Glaskammer auf 170 °C aufgeheizt. Höhere Messtemperaturen konnten nicht untersucht werden, da sich die  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen beim Nafion Ionomer ab einer Temperatur von 180 °C von der Hauptkette abspalten. Während der Messung wurde ein Stickstoffstrom über die Probe geführt. Am Ausgang der Glaskammer wurde der Gasstrom mittels Massenspektrometrie (MS) untersucht, vergleiche Abbildung 5-2 und Abbildung 5-3. In den Abbildungen sind die Intensitäten der Messsignale für ein Lösungsmittel als Funktion der Versuchsdauer aufgetragen.

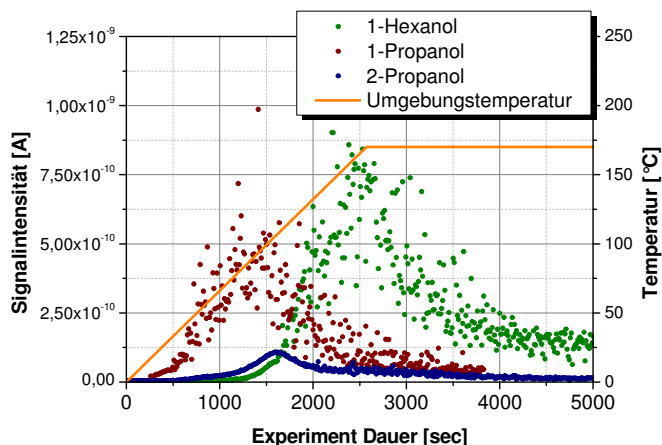


Abbildung 5-2: Menge an Lösungsmittel in getrockneter Katalysatorschicht (MS)

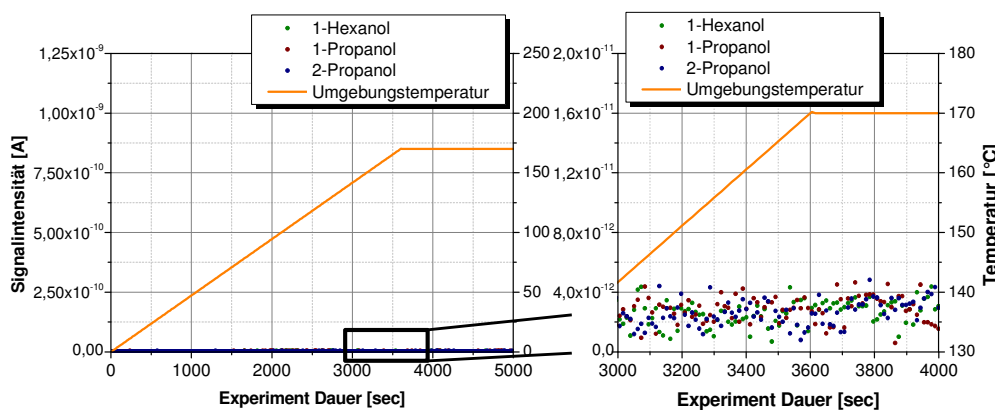


Abbildung 5-3: Menge an Lösungsmittel in gewaschener Katalysatorschicht (MS)

Abbildung 5-2 zeigt, dass die getrockneten Proben noch Reste von Lösungsmitteln aufweisen. Die gemessenen Intensitäten von 1-Hexanol sind besonders hoch. Dies gilt für den gesamten Bereich des Versuchs. Selbst nach Erreichen von 170 °C Umgebungstemperatur sind nach 5000 Sekunden Versuchsdauer Reste von 1-Hexanol in der Schicht. Die Intensität des Messsignals hat über der Versuchsdauer zwar abgenommen, ist jedoch selbst bei Versuchsende noch ausgeprägt. Im Gegensatz dazu sind die Messsignale von 2-Propanol und 1-Propanol nach 3000 Sekunden Versuchsdauer, das heißt bei Erreichen der 170 °C fast vollständig verschwunden. Die Abbildung verdeutlicht den Effekt der unterschiedlichen Dampfdrücke der Lösungsmittel auf den Trocknungsprozess. Da 1-Hexanol einen niedrigen Dampfdruck aufweist kann es durch Trocknung nur schlecht aus der Schicht entfernt werden, Teile des Lösungsmittels verbleiben in der Schicht. Diese können thermisch trotz hoher Trocknungstemperaturen nur mittels sehr langen Trocknungszeiten, von weit über 6 Stunden, aus der Schicht entfernt werden. Im Gegensatz dazu können 1-Propanol und 2-Propanol aufgrund ihrer hohen Dampfdrücke innerhalb von 6 Stunden durch einen Trocknungsprozess vollständig aus der Katalysatorschicht entfernt werden.

## 5.1 Siebdruck als Herstellungsmethode für Katalysatorschichten

---

Um sämtliche Lösungsmittelrückstände, inkl. 1-Hexanol, aus der Katalysatorschicht zu entfernen, wurden die Katalysatorschichten für 3 Stunden mittels Wasser gewaschen und anschließend für 3 Stunden bei 60 °C getrocknet. Diese Proben wurden mit der zuvor beschriebenen Prozedur untersucht, vergleiche Abbildung 5-3. In dieser Abbildung sind keine Lösungsmittelrückstände zu detektieren, sämtliche Signalintensitäten der gemessenen Elemente liegen im Bereich der Messgenauigkeit. Selbst bei hohen Umgebungstemperaturen wie 170 °C gibt es keinen Signalausschlag. Obwohl 1-Hexanol nur eine schlechte Löslichkeit in Wasser besitzt, vergleiche Tabelle 5-1, kann sämtliches 1-Hexanol mittels eines Waschvorgangs entfernt werden. Daher ist das Waschen von 1-Hexanol basierten Proben mit Wasser ein geeigneter Weg, um Lösungsmittelrückstände aus der Katalysatorschicht zu entfernen.

Die elektrochemische Leistung einer Katalysatorschicht hängt neben den Katalysatoreigenschaften auch von deren Schichteigenschaften ab. Aus diesem Grund wurden die unterschiedlichen Schichten hinsichtlich der Abhängigkeit der Edelmetallbelegung von der Schichtdicke analysiert, vergleiche Abbildung 5-4. Die Zunahme der Schichtdicke wurde linear angenähert, vergleiche Tabelle 5-3 ( $R_2 = 96,2\%$ , Standardschätzfehler = 4  $\mu\text{m}$ ). Es wurde festgestellt, dass, im Bereich der untersuchten Schichtdicken, 1-Hexanol basierte Schichten eine nahezu konstant geringere Edelmetallbelegung bei vergleichbarer Schichtdicke als 1-Propanol/ 2-Propanol basierte Schichten aufweisen. Aufgrund der höheren Oberflächenspannung von 1-Hexanol gegenüber 1-Propanol/ 2-Propanol dringt die Dispersion weniger tief in das Substrat ein, mehr Feststoff verbleibt auf der Oberfläche des Substrats. Bei vergleichbarer Schichtdicke befindet sich daher weniger Feststoff auf oder in dem Substrat, die Edelmetallbelegung ist geringer. Die Eindringtiefe der unterschiedlichen Dispersionen in die GDL ist dabei konstant, so dass der Unterschied der Edelmetallbelegungen trotz Änderung der Schichtdicke konstant bleibt. Dadurch, dass die 1-Hexanol basierten Schichten im Vergleich zu 1-Propanol/ 2-Propanol basierten Schichten bei vergleichbarer Schichtdicke eine geringere Edelmetallbelegung aufweisen, ist deren Schichtporosität höher. Eine verbesserte Reaktandenversorgung der elektrochemisch aktiven Stellen ist eine mögliche Folge dieser höheren Schichtporosität. Die Berechnung der Porosität anhand der Schichtdicke, der Feststoffbelegung und der Feststoffzusammensetzung ist in Anhang 10.4 dargestellt.



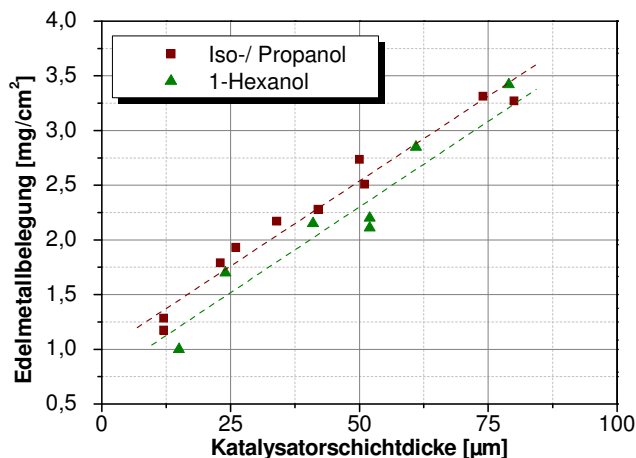


Abbildung 5-4: Abhängigkeit der Katalysatorschichtdicke von der Edelmetallbellegung einer Katalysatorschicht

Tabelle 5-3: Fitparameter Abhängigkeit der Edelmetallbellegung von der Katalysatorschichtdicke

	1-Propanol/ 2-Propanol	1-Hexanol
Steigung a [(mg/cm <sup>2</sup> )/µm]	0,31	0,33
Achsenabschnitt b [mg/cm <sup>2</sup> ]	1,0	-0,6

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die elektrochemische Leistung einer GDE bewerten zu können, wurden die GDEs mit einer Nafion 115 Membran verpresst. Diese MEAs wurden anschließend elektrochemisch charakterisiert, vergleiche Abbildung 5-5. In der Abbildung ist die Zellspannung von MEAs mit unterschiedlichen Katalysatorbellegungen gezeigt. Die Zellspannungen wurden durch U-j-Kennlinien ermittelt und für die Stromdichte  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass die Zellspannungen der 1-Hexanol und 1-Propanol/ 2-Propanol basierten GDEs bei Edelmetallbellegungen von  $1\text{-}3 \text{ mg/cm}^2$  im Rahmen der Standardabweichung vergleichbar sind. Im Bereich der Standardedelmetallbellegung von  $1,5\text{-}2,5 \text{ mg/cm}^2$  sind die Spannungen sogar identisch. Die Verwendung von 1-Hexanol anstelle von 1-Propanol/ 2-Propanol als Lösungsmittel zur Herstellung von Katalysatorschichten ist demzufolge im Hinblick auf die Leistungsfähigkeit der Zellen möglich.

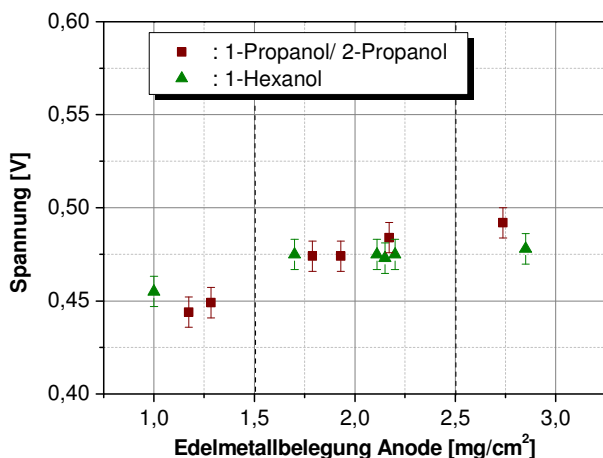


Abbildung 5-5: Elektrochemische Charakterisierung von MEAs die auf unterschiedlichen Lösungsmitteln basieren

Versuchsbedingungen:  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $j = 100\text{ mA/cm}^2$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ , Kathodenvolumenstrom =  $36,5\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Katalysatorbelegung Kathode =  $2,0\text{--}2,2\text{ mg/cm}^2$

### 5.1.2 Elektrodenpräparation durch Siebdruck

In diesem Kapitel wird die Nutzung des Siebdrucks zur GDE Produktion näher beleuchtet. In Kapitel 2.4.3 wurden die Siebdruckparameter Flutgeschwindigkeit, Rakeldruck und Rakelgeschwindigkeit als wichtigste Einflussgrößen auf den Siebdruckprozess identifiziert. Aus diesem Grund werden diese Parameter hinsichtlich ihres Einflusses auf die Katalysatorschichten untersucht. Ziel ist die Identifizierung geeigneter Prozessparameter zur Herstellung von Katalysatorschichten mit einer hohen Zellspannung. Außerdem werden die GDEs, die mittels des Siebdruckprozesses hergestellt wurden mit GDEs verglichen, die mit der Rakeltechnik hergestellt wurden. Dadurch soll abgeschätzt werden, welche Vor- und Nachteile der Siebdruck hinsichtlich der Herstellung von Katalysatorschichten im Vergleich zum Rakelprozess besitzt. Zur Herstellung der Katalysatorschichten wurde eine Dispersion aus 1-Hexanol, Wasser, Ionomerlösung und Katalysator verwendet. Diese wird in die Schablone gefüllt und nach der in Kapitel 2.4.3 beschriebenen Prozedur verarbeitet. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, wird bei sämtlichen Versuchen dieselbe Schablone verwendet, um einen Einfluss der Siebgeometrie auf die Beschichtung auszuschließen.

### Einfluss von Herstellparametern des Siebdrucks auf die GDE-Herstellung

Um den Einfluss der Flutgeschwindigkeit abschätzen zu können, werden bei der Anode und bei der Kathode Untersuchungen durchgeführt, bei denen Druckgeschwindigkeit und Rakeldruck konstant gehalten werden, während die Flutgeschwindigkeit verändert wird. Es wird von den resultierenden Schichten die Schichtdicke und die Belegung verglichen. Durch den Vergleich zeigt sich, dass der Einfluss der Flutgeschwindigkeit auf das Druckbild zu vernachlässigen ist. Ein Effekt der Flutgeschwindigkeit auf die Belegung, die Schichtdicke oder die Schichtstruktur kann nicht festgestellt werden. Auch die elektrochemische Leistung der produzierten GDEs wird durch die Variation der Flutgeschwindigkeit nicht beeinflusst.

Der Rakeldruck besitzt ebenfalls keinen Einfluss auf die Belegung beziehungsweise die Schichtdicke der produzierten Katalysatorschichten. Jedoch zeigen Lichtbildaufnahmen der GDE-Oberfläche, dass die Struktur durch eine Veränderung des Rakeldrucks beeinflusst werden kann, vergleiche Abbildung 5-6.

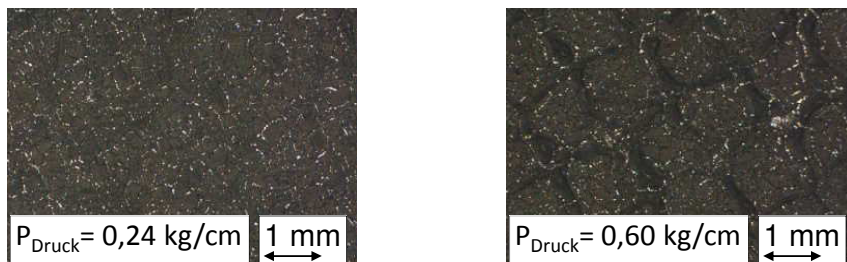


Abbildung 5-6: Auflichtmikroskop Aufnahme: Einfluss der Druckgeschwindigkeit auf Oberflächenstruktur einer Anoden-GDE

Druckparameter:  $v_{\text{Druck}} = 7 \text{ mm/s}$ ,  $v_{\text{Flut}} = 7 \text{ mm/s}$ , Absprung = 3 mm

Die Abbildung zeigt, dass bei einem Druck von 0,24 kg/cm eine einheitliche Schichtstruktur ohne Auffälligkeiten erhalten wird. Das Substrat ist durchgehend beschichtet, keine Anhäufungen oder unbeschichtete Stellen sind zu erkennen. Im Gegensatz dazu wird die Gitternetzstruktur der Schablone bei hohen Rakeldrücken auf der GDE abgebildet. An Stellen, an denen die Fäden beziehungsweise Stege des Schablonennetzes auf dem Substrat auflagen, ist auf der GDE eine dunklere Färbung zu erkennen, die auf das Kohlenstoffvlies zurück zu führen ist. Dort befindet sich weniger Katalysator auf dem Substrat. An Stellen, an denen sich die Öffnungen der Schablone befanden, ist die Färbung heller, dort befindet sich mehr Katalysator als in den Bereichen, über denen der Steg lag. Die unterschiedliche Menge Katalysator an den verschiedenen Stellen der GDE kann zu einer inhomogenen Stromdichteverteilung führen, die eine höhere Alterungsrate der GDE zur Folge haben kann, vergleiche [83]. Hohe Rakeldrücke sind aus diesem Grund bei der Herstellung von Katalysatorschichten nachteilig.

Um zu überprüfen, ob die GDE-Schichtstruktur, die aus den unterschiedlichen Pressdrücken während der Schichtpräparation resultiert, Einfluss auf die Zellspannung der GDEs hat, wurden die entstehenden Katalysatorschichten mit Nafion 115 zu MEAs verpresst. Diese MEAs wurden anschließend elektrochemisch vermessen, vergleiche Abbildung 5-7. Die Abbildung zeigt, dass der Rakeldruck keinen Einfluss auf die Zellspannung der untersuchten Schichten besitzt. Die beiden Kennlinien der untersuchten GDEs sind im Bereich der Standardabweichung deckungsgleich, die GDEs besitzen vergleichbare elektrochemische Leistungen.

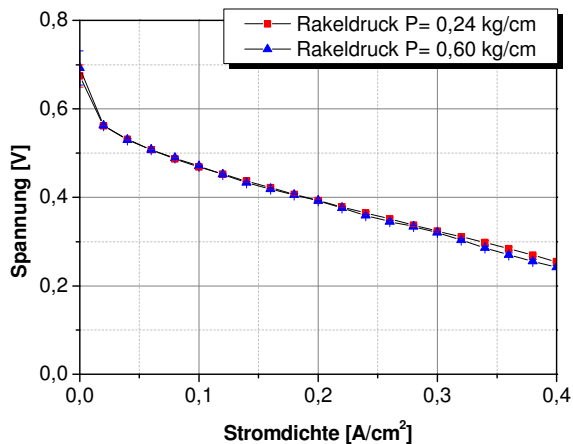


Abbildung 5-7: Einfluss des Rakeldrucks auf die elektrochemische Leistung einer Siebdruck-GDE

Versuchsbedingungen:  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ , Kathodenvolumenstrom =  $0,22\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck  
Druckparameter:  $v_{\text{Druck}} = 7\text{ mm/s}$ ,  $v_{\text{Flut}} = 7\text{ mm/s}$ , Absprung = 3 mm

Zusätzlich zur Flutgeschwindigkeit und Rakeldruck wird der Einfluss der Druckgeschwindigkeit auf die Fertigungsqualität der GDEs untersucht. In ersten Versuchen wird analysiert, inwieweit die Druckgeschwindigkeit die Menge an Katalysator, die bei einem Druckvorgang auf das Substrat gelangt, beeinflusst. Da die Menge an Katalysator auf einem Substrat direkt die Katalysatorbelegung und die Schichtdicke beeinflusst, werden diese zwei Schichteigenschaften in Abhängigkeit der Druckgeschwindigkeit ermittelt, vergleiche Abbildung 5-8. Zusätzlich wurde die Porosität der Schichten bei unterschiedlichen Druckgeschwindigkeiten berechnet, vergleiche Anhang 10.4.

Abbildung 5-8 zeigt, dass durch die Druckgeschwindigkeit die Katalysatorbelegung der Anode beeinflusst wird. Bei abnehmender Druckgeschwindigkeit sinkt die Edelmetallbelegung der Schicht. Ab einer Geschwindigkeit von  $v = 30\text{ mm/s}$  bleibt die Katalysatorbelegung jedoch konstant, eine weitere Steigerung der Druckgeschwindigkeit hat keinen Einfluss. Somit hängt die Menge an Feststoff, die in einem Druckvorgang auf das Vlies gelangt, nicht nur von der verwendeten Schablone ab, vergleiche Kapitel 2.4.3, sondern wird auch durch die Verarbeitungsparameter beeinflusst. Um die bei der DMFC übliche Anodenkatalysatorbelegung von circa  $2\text{ mg}/\text{cm}^2$  in einem Druckvorgang zu erreichen, wird zur Produktion der GDEs in dieser Arbeit eine Druckgeschwindigkeit von  $7\text{ mm/s}$  verwendet.

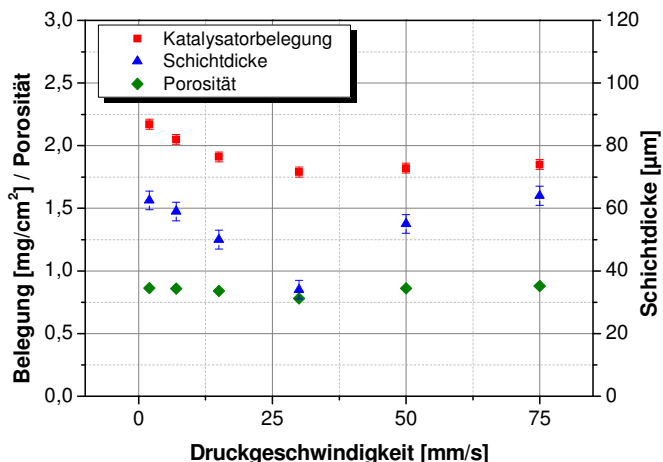


Abbildung 5-8: Einfluss der Druckgeschwindigkeit auf Schichteigenschaften der Anode  
 Druckparameter:  $P = 0,24 \text{ kg/cm}^2$ ,  $v_{\text{Flut}} = 7 \text{ mm/s}$ , Absprung = 3 mm

Wie die Abbildung außerdem zeigt, sinkt die Schichtdicke der präparierten Schichten mit zunehmenden Druckgeschwindigkeiten. Dies ist auf die abnehmende Menge Katalysator zurück zu führen, die bei Erhöhung der Druckgeschwindigkeiten auf das Substrat gelangt. Da die Feststoffbelegung bei niedrigen Druckgeschwindigkeiten, das heißt unter 30 mm/s, direkt von der Druckgeschwindigkeit abhängt wird auch die Schichtdicke direkt durch die Druckgeschwindigkeit beeinflusst. Die Abbildung verdeutlicht ebenfalls, dass die Schichtdicke bei einer Druckgeschwindigkeit von 30 mm/s am niedrigsten ist und dann mit steigender Druckgeschwindigkeit zunimmt obwohl die Katalysatorbelegungen und damit die Menge an Katalysator, die sich auf dem Substrat befindet, konstant bleibt. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass bei der Druckgeschwindigkeit von 30 mm/s zwar nicht mehr Katalysator auf das Substrat gedruckt wird als bei höheren Druckgeschwindigkeiten, jedoch wird die bereits gedruckte Katalysatorschicht aufgrund der höheren Verweilzeit des Rakels an dieser Stelle stärker komprimiert. Somit ist die Schichtdicke geringer.

Der Prozess der längeren Verweilzeit beeinflusst direkt die Porosität der Schicht. Bei Druckgeschwindigkeiten über 30 mm/s steigt die Schichtdicke mit zunehmender Druckgeschwindigkeit trotz konstanter Edelmetallbelegung aufgrund der kürzeren Druckeinwirkung an. Die Porosität der Schicht nimmt zu, vergleiche Anhang 10.4. Da die Katalysatormenge konstant bleibt, ist die Porosität der Schicht bei  $v = 30 \text{ mm/s}$  am geringsten. Abbildung 5-8 zeigt ebenfalls, dass bei niedrigeren Druckgeschwindigkeiten als 30 mm/s die Schicht ebenfalls eine höhere Porosität aufweist als bei 30 mm/s. Da durch Erhöhung der Schichtporosität die Gefahr von Massentransportproblemen in einer Katalysatorschicht verringert werden kann, sind Druckgeschwindigkeiten um 30 mm/s bei der Schichtpräparation nachteilig.

Anhand von Mikroskopaufnahmen wird überprüft, inwieweit die Struktur der Katalysatorschicht durch die unterschiedlichen Druckgeschwindigkeiten beeinflusst wird. Dies wird anhand von Proben untersucht, die mit Druckgeschwindigkeiten von  $v_{\text{Druck}} = 2 \text{ mm/s}$  und  $v_{\text{Druck}} = 75 \text{ mm/s}$  gefertigt wurden, vergleiche Abbildung 5-9. Die Aufnahmen verdeutlichen, dass die GDEs trotz unterschiedlicher Druckgeschwindigkeiten vergleichbare

## 5.1 Siebdruck als Herstellungsmethode für Katalysatorschichten

Schichtstrukturen aufweisen. Bei keiner der Proben sind Anhäufungen von Katalysator beziehungsweise wenig beschichtete Stellen zu erkennen. Ein Abbild der Siebgeometrie ist in keiner der Proben zu erkennen. Die Wahl der Beschichtungs-geschwindigkeit beeinflusst demzufolge nicht die Schichtstruktur der produzierten GDEs.

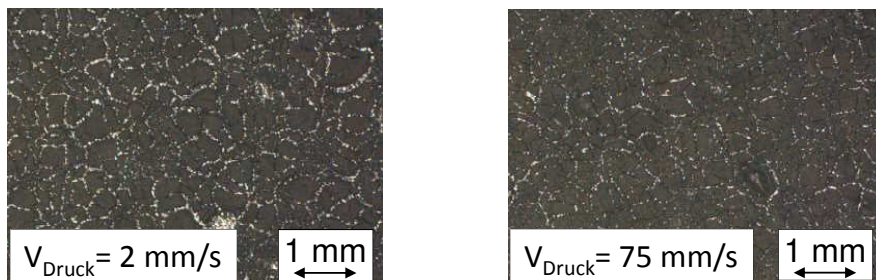


Abbildung 5-9: Auflichtmikroskop Aufnahme: Einfluss der Druckgeschwindigkeit auf Oberfläche der Anodenschicht

Druckparameter:  $P = 0,24 \text{ kg/cm}$ ,  $v_{\text{Flut}} = 7 \text{ mm/s}$ , Absprung = 3 mm

Um den Einfluss der Druckgeschwindigkeit auf die Zellspannung der GDEs abzuschätzen werden diese mit Nafion 115 zu MEAs verpresst und es werden die charakteristischen U-j-Kennlinien ermittelt. Die Messungen zeigen, dass die Zellspannungen sämtlicher untersuchter MEAs vergleichbar sind. Über den gesamten Betriebsbereich treten Abweichungen von maximal 4 % auf. Ein Einfluss der Druckgeschwindigkeit auf die elektrochemische Leistung einer GDE kann nicht nachgewiesen werden.

### Vergleich Rakel- und Siebdruckprozess

Der Siebdruck bietet wie der Rakelprozess die Möglichkeit, Katalysatorschichten auf Gasdiffusionsschichten, Trägerfolien oder direkt auf eine Membran zu drucken. Im Folgenden wird analysiert, inwieweit sich GDEs, die per Siebdruck produziert wurden, von GDEs, die gerakelt wurden, unterscheiden. Sowohl gerakelte als auch gesiebdruckte GDEs werden mit Nafion 115 Membranen verpresst und anschließend elektrochemisch vermessen. In Abbildung 5-10 sind die U-j-Kennlinien beider MEAs dargestellt. Im Rahmen der Standardabweichung liegen die Kennlinien der MEAs im Bereich der Stromdichten von 0-350 mA/cm<sup>2</sup> übereinander, die Zellspannungen der MEAs sind identisch. Die Abbildung verdeutlicht daher, dass die Verwendung des Siebdrucks anstelle der Rakeltechnik zu keiner Verschlechterung der Zellspannung im Bereich geringer beziehungsweise mittlerer Stromdichten führt. Im Bereich sehr hoher Stromdichten ab 350 mA/cm<sup>2</sup> fällt die Spannung der Siebdruck-MEAs jedoch stärker ab als die Spannung der Rakel-MEAs. Da die Unterschiede jedoch erst im Bereich sehr hoher Stromdichten auftreten, die technisch kaum angewendet werden, ist die Siebdrucktechnik eine geeignete Alternative zur Produktion von GDEs.

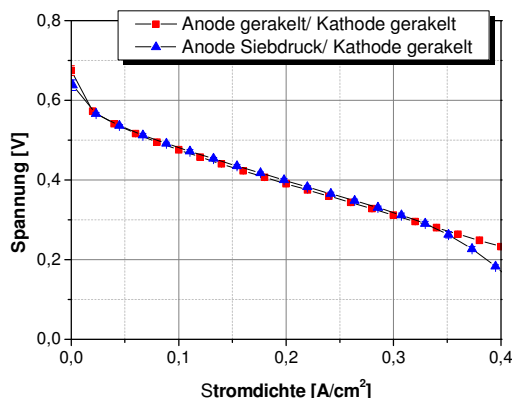


Abbildung 5-10: Elektrochemische Charakterisierung Siebdruck/ Rakeltechnik

Versuchsbedingungen:  $T = 70\text{ °C}$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22\text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,

Kathodenvolumenstrom =  $0,22\text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Katalysatorbelegung: Anode:  $\sim 2,6\text{ mg}/\text{cm}^2$ ,

Kathode:  $\sim 2,2\text{ mg}/\text{cm}^2$

### Katalysatornutzung- Siebdruck im Vergleich zum Rakelprozess

Ein weiterer Vorteil der Produktion von Katalysatorschichten durch den Siebdruck ist die Reduktion der eingesetzten Katalysatormenge durch Vermeidung der Beschichtung nicht nutzbarer Substratstellen. Der Unterschied zwischen dem Rakelprozess und dem Siebdruckprozess wird anhand von Abbildung 5-11 und Tabelle 5-4 verdeutlicht. In der Abbildung wird die Fläche, die zur Herstellung von MEAs genutzt werden kann, gegenüber der gesamten beschichteten Fläche dargestellt. Einflüsse der Siebdruckschablone und des Rakels auf die Katalysatornutzung werden nicht berücksichtigt. Die grün umrahmte Fläche beschreibt dabei die Fläche der GDEs, die in den betriebsintern verwendeten DMFC-Testzellen eingebaut werden und somit genutzt werden kann. Diese hat eine Geometrie von  $4,2 \times 4,2\text{ cm}^2$ . Die rot umrahmte Fläche beschreibt die gesamte beschichtete Fläche auf dem Substrat.

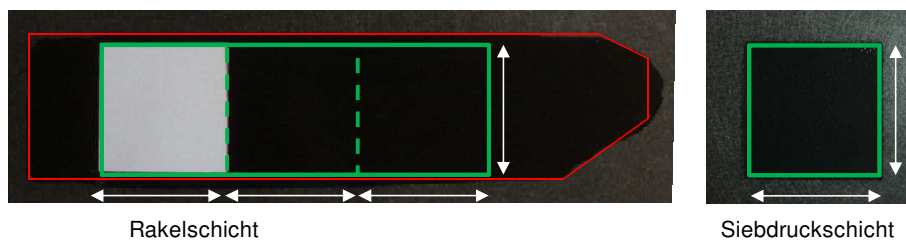


Abbildung 5-11: Katalysatoreinsparung des Siebdruckprozesses gegenüber Rakelprozess

## 5.1 Siebdruck als Herstellungsmethode für Katalysatorschichten

Tabelle 5-4: Nutzbare und beschichtete Katalysatorfläche beim Siebdruck und Rakelprozess

	Rakelschicht	Siebdruckschicht
Nutzbare Fläche [cm <sup>2</sup> ]	52,92	17,64
Beschichtete Fläche [cm <sup>2</sup> ]	90	17,7
Katalysatornutzung	58,8	99

Bei der Siebdruckschicht ist zu erkennen, dass nur die grün umrahmte Fläche beschichtet ist. Damit sind keine Flächen beschichtet, die später nicht genutzt werden können. Man erhält daher eine theoretische Katalysatornutzung von 99 %. Die Abbildung zeigt auch, dass bei der gerakelten GDE Schicht die rot umrahmte Fläche auf dem Substrat größer ist, als die später nutzbare Fläche. Es können bei dieser Probe drei nutzbare GDEs aus der beschichteten Fläche entnommen werden, der Rest der beschichteten Fläche ist nicht nutzbar, so dass die Katalysatornutzung nur rund 59 % beträgt. Dieser geringe Nutzungsgrad ist auf unterschiedliche Faktoren zurück zu führen. Beim Rakelprozess kann der Einlauf, die Fläche bevor die erste GDE entnommen wird, nicht genutzt werden. An diesem Punkt ist der Katalysatorfilm auf dem Substrat meist nur unregelmäßig ausgebildet, so dass eine unregelmäßige Beschichtung auftritt. Eine definierte Dicke beziehungsweise Katalysatorbelegung kann auf dieser Fläche daher nicht garantiert werden. Auch wird die beschichtete Fläche breiter als nötig beschichtet damit der mittlere Teil hundertprozentig genutzt werden kann, es tritt also stets Ausschuss auf. Bei dem Rakelprozess kommt es bei Beschichtungsende zu einem Zusammenziehen der Dispersion. Dies führt zu einer „Zunge“ am Ende des Beschichtungsstreifens, an der die beschichtete Fläche immer schmaler wird und aufgrund der mangelnden Breite nicht mehr verwendet werden kann. Dies ist eine Eigenheit des Rakelprozesses und kann nicht vermieden werden. Durch Hochskalierung des Rakelprozesses kann der Anteil der nutzbaren Fläche an der Gesamtbeschichtung gesteigert werden, die Effekte des Einlaufbereichs, des Auslaufbereichs und der Anteil der Randbeschichtung können jedoch nicht vollständig vermieden werden.

Selbst bei Vernachlässigung des Einlaufbereichs, des Auslaufbereichs und der Seitenränder kann bei einem Rakelprozess nur dann eine optimale Katalysatornutzung, das heißt nahezu 100 %, erreicht werden, sofern rechteckige Katalysatorflächen in der DFMC genutzt werden. Selbst bei der momentan verwendeten Stackgeometrie, die die in Abbildung 5-12 gezeigte Geometrie mit einer aktiven Fläche von 315 cm<sup>2</sup> besitzt, werden circa 5 cm<sup>2</sup> Substratfläche während des Rakelprozesses beschichtet, die später nicht genutzt werden kann. Dies entspricht circa 1,5 % Katalysatorverlust. Dies zeigt, dass selbst geringe Abweichungen von einer Rechteckgeometrie zu Katalysatorverlust führen. Bei Siebdruckprozessen wird hingegen nur nutzbare Fläche während der Schichtpräparation beschichtet, geometriebedingte Katalysatorverluste treten nicht auf.





Abbildung 5-12: Katalysatoreinsparung des Siebdruckprozesses gegenüber Rakelprozess bei einer Stack-GDE

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass sich das Siebdruckverfahren zur Herstellung von Katalysatorschichten anbietet und außerdem Potential zur Katalysatoreinsparung bietet. Die in den folgenden Kapiteln verwendeten Katalysatorschichten werden daher mit diesem Verfahren präpariert.

### 5.2 Herstellung von beschichteten Membranen (CCMs)

In Literaturstellen in Kapitel 2.4.4 wurden Messergebnisse dargestellt, die sowohl bei Nafion basierten als auch bei Hydrocarbon basierten MEAs eine höhere Leistungsfähigkeit von CCMs gegenüber MEAs, die über die GDE-Route hergestellt wurden, zeigen. Die in diesen Arbeiten untersuchten MEAs wurden entweder durch die Decaltechnik oder durch Direktbeschichtung der Membran hergestellt. In diesem Abschnitt wurden beide Techniken hinsichtlich ihrer Eignung zur MEA Fertigung mit Nafion und sPAEEN Membranen untersucht. Bei den durchgeführten Untersuchungen wird nur die Anodenseite als CCM gefertigt, um die grundsätzliche Eignung der CCM-Herstellung mit sPAEEN Membranen zu testen. Die halbseitigen Nafion CCMs wurden mittels eines Pressschritts bei 130 °C, 0,5 kN/cm<sup>2</sup> Pressdruck und 3 Minuten Pressdauer mit einer Kathoden-GDE und einer Anoden-GDL assembliert. Die halbseitigen sPAEEN CCMs wurden hingegen bei 0,5 kN/cm<sup>2</sup> Pressdruck, 30 °C Presstemperatur und 3 Minuten Pressdauer assembliert. Dadurch wurde ein Einfluss der Presstemperatur auf sPAEEN basierte MEAs, der in Kapitel 5.3 näher dargestellt ist, vermieden.

#### 5.2.1 CCM Herstellung durch die Decaltechnik

Die in diesem Kapitel untersuchten CCMs wurden durch die Decaltechnik hergestellt. Dazu wurde mit dem Siebdruckverfahren eine faserverstärkte PTFE-Folie mit einer Edelmetallbelegung von 2,3 +/- 0,1 mg/cm<sup>2</sup> beschichtet. Die Katalysatorschichten wiesen die in Kapitel 3.2.1 beschriebene Zusammensetzung auf.

#### MEA Herstellung mit Nafion übersprühten Trägerfolien

In ersten Untersuchungen wurden beschichtete Trägerfolien verwendet, die nach dem Trocknungsprozess mit einer zusätzlichen Schicht Nafion mit einer Belegung von

## 5.2 Herstellung von beschichteten Membranen (CCMs)

1 +/- 0,1 mg/cm<sup>2</sup> beschichtet wurden. Diese Nafionschicht dient als Haftvermittler zwischen der Membran und der Katalysatorschicht, so dass ein hoher Katalysatortransfer beim Übertragungsprozess erreicht werden kann. Zum Transfer des Katalysators von der Trägerfolie auf die Membran werden sowohl Nafion als auch sPAEEN Membranen bei 130 °C, das heißt über der Glaspunkttemperatur von Nafion, für 3 Minuten bei 0,5 kN/cm<sup>2</sup> mit den Trägerfolien verpresst. Der durchschnittliche Katalysatorübertrag von der Trägerfolie auf die Membran beträgt bei Nafion und sPAEEN Membranen circa 95 %. Die Präparationszeit von CCMs mittels Decaltechnik inklusive einer 15 minütigen Decalpräparation, einem zweistündigen Trocknungsprozess und einem 10 minütigen Transferprozess beläuft sich auf ungefähr 2,5 Stunden. Nach dem Assemblierungsvorgang wurden die MEAs elektrochemisch charakterisiert, vergleiche Abbildung 5-13. In der Abbildung wird die Zellspannung von MEAs, die per Decal-CCM Prozess gefertigt wurden (CCM-MEAs), mit der Zellspannung von, auf der GDE-Route basierenden, heißgepressten (HP-MEA) und unverpressten MEAs (UP-MEA) verglichen.

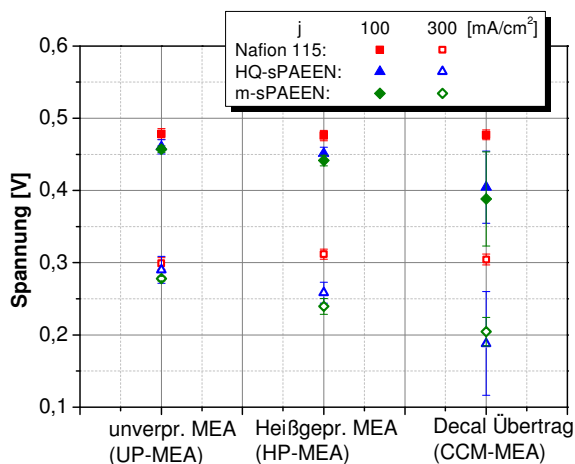


Abbildung 5-13: Elektrochemische Charakterisierung von MEAs die per CCM Route, Nafion übersprüht, hergestellt wurden

Betriebsbedingungen: T= 70 °C, Anodenvolumenstrom= 0,22 ml/(min\*cm<sup>2</sup>),

Kathodenvolumenstrom= 36,5 ml/(min\*cm<sup>2</sup>), 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Die Abbildung verdeutlicht, dass die Nafion basierten CCMs vergleichbare Zellspannungswerte wie HP-MEAs beziehungsweise UP-MEAs aufweisen. Demzufolge können die in Kapitel 2.4.4 in Literaturquellen gefundenen Ergebnisse, dass CCM-MEAs entweder eindeutig niedrigere oder eindeutig höhere Zellspannungen als GDE-MEAs aufweisen, nicht bestätigt werden. Die Abbildung zeigt zudem, dass die Zellspannung von sPAEEN basierten CCM-MEAs im Vergleich zu UP-MEAs um bis zu 100 mV verringert ist. Auch gegenüber den HP-MEAs, deren Membranen der gleichen thermischen Belastung wie die Membranen der CCM-MEAs ausgesetzt waren, ist die Zellspannung der CCM-MEAs um bis zu 70 mV geringer. Dies zeigt, dass nicht nur die thermische Belastung der Membran während des Katalysatorübertrags zu einer Zellspannungsreduktion der CCMs führt. Beim CCM Herstellungsprozess wird die Katalysatorschicht im Vergleich zur GDE-Route schlechter mit der Membran kontaktiert, ein Zellspannungsabfall ist die Folge. Um die Ursache für die geringen Zellspannungen der sPAEEN basierten MEAs zu ergründen,

## 5 Elektroden- und MEA-Präparation mit sPAEEN-Membranen

wurden Impedanzmessungen der MEAs durchgeführt, vergleiche Abbildung 5-14 und Tabelle 5-5. Die Tabelle zeigt die mittels [Formel 3-3] berechneten Zellspannungsabfälle aufgrund von MEA-Widerstandsänderungen und die tatsächlich im Versuch eingetretene Änderungen der Zellspannung. Die erste Zahl beschreibt jeweils den Zellspannungsabfall bei einer Stromdichte von  $100 \text{ mA/cm}^2$ , die zweite Zahl den Spannungsabfall bei  $j = 300 \text{ mA/cm}^2$ .

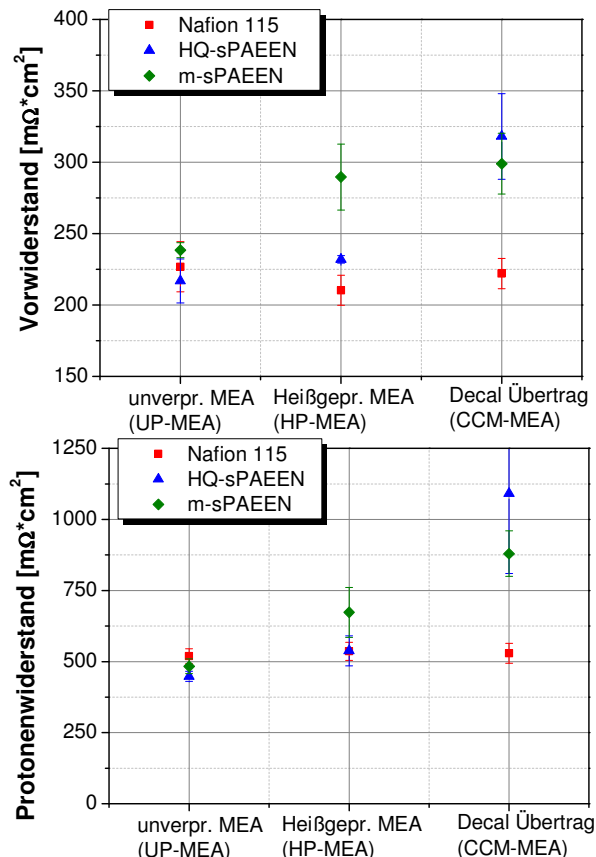


Abbildung 5-14: Einfluss der CCM Fertigung auf den Vor- und Protonenwiderstand einer MEA

Betriebsbedingungen:  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ , Anodenvolumenstrom =  $0,066 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,  
Kathodenvolumenstrom =  $11 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 5-5: Berechnete und eintretende Spannungsänderung aufgrund von Änderung der MEA-Widerstände durch die CCM-Herstellung mittels Decalübertrag

	Nafion 115		HQ-sPAEEN		m-sPAEEN	
	Rechn.	Versuch	Rechn.	Versuch	Rechn.	Versuch
Spannungsänderung [mV] (UP-MEA - CCM-MEA)	0/0	0/0	-30/-90	-60/-100	-20/-60	-70/-80
Spannungsänderung [mV] (HP-MEA - CCM-MEA)	0/0	0/0	-25/-75	-50/-70	-7/-21	-50/-50

## 5.2 Herstellung von beschichteten Membranen (CCMs)

---

Die Abbildung und die Tabelle zeigen, dass die Nafion 115 basierten CCM-MEAs vergleichbare Vor- und Protonenwiderstand wie unverpresste MEAs aufweisen. Auch die Unterschiede des Vorwiderstands beziehungsweise des Protonenwiderstands der CCM-MEAs gegenüber den HP-MEAs liegen im Bereich der Standardabweichung. Mittels Impedanzmessungen konnten außerdem keine deutlichen Unterschiede der kinetischen Widerstände der Nafion basierten MEAs ermittelt werden. Somit verdeutlichen Abbildung 5-14 und Tabelle 5-5, dass die CCM-Route und die GDE-Route bei Nafion basierten MEAs zu gleichen MEA-Widerständen und somit vergleichbaren Zellspannungen führen.

Die Nutzung der CCM-Route anstelle der GDE-Route wirkt sich jedoch direkt auf die MEA-Widerstände und somit die Zellspannung einer HQ-sPAEEN basierten MEA aus. Wie Abbildung 5-14 zeigt, weisen CCM-MEAs sowohl höhere Vor- als auch höhere Protonenwiderstände als UP-MEAs auf. Diese Erhöhung der Widerstände führt jedoch nur bei einer Stromdichte von  $300 \text{ mA/cm}^2$  zu dem im Betrieb ermittelten Zellspannungsverlust. Im Bereich kleinerer Stromdichten treten hingegen zusätzliche Spannungsverluste auf, die nicht auf die MEA-Widerstände zurückgeführt werden können. Die Auswertung der U-j-Charakteristiken der CCM-MEAs ergab, dass im Bereich kleiner Stromdichten, das heißt 0 bis  $20 \text{ mA/cm}^2$ , die CCMs bereits 30 mV geringere Zellspannungen als die UP-MEAs aufweisen. Mittels einer optischen Untersuchung nach dem Zellbetrieb wurde festgestellt, dass die Katalysatorschicht auf der Membran kleine Fehlstellen aufwies. Während des Zellbetriebs lösten sich Teile der Katalysatorschicht von der Membran und wurden ausgewaschen. Eine Verminderung der elektrochemisch aktiven Fläche ist die Folge, der kinetische Widerstand der MEA nimmt zu. Durch Impedanzmessungen konnte bestätigt werden, dass der kinetische Widerstand der HQ-sPAEEN basierten CCM-MEAs circa  $220 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  höher ist als der Widerstand der UP-MEAs. Auch der Zellspannungsabfall der HQ-sPAEEN basierten CCM-MEA gegenüber der HP-MEA ist nur teilweise auf einen Anstieg des Vor- und Protonenwiderstands zurück zu führen, vergleiche Tabelle 5-5. Die zusätzlichen Zellspannungsverluste basieren ebenfalls auf einem circa  $170 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  höheren kinetischen Widerstand. Durch Auswaschung von Katalysatormaterial und Ionomer aus der Katalysatorschicht nehmen jedoch nicht nur die kinetischen Widerstände der MEA zu, sondern es gehen auch protonen- und elektronenleitende Pfade verloren. Dadurch wird die Verteilung des Protonen- und Elektronenflusses in der Katalysatorschicht inhomogen, es entstehen lokale Stromdichtespitzen. Dadurch sind sowohl die Vor- als auch die Protonenwiderstände der MEAs erhöht, wie die Impedanzmessungen bestätigen.

Auch CCMs auf Basis von m-sPAEEN Membranen zeigen dieses Verhalten der MEA-Widerstände, vergleiche Abbildung 5-14 und Tabelle 5-5. So weisen m-sPAEEN basierte CCM-MEAs höhere Vor- und Protonenwiderstände gegenüber UP-MEAs und HP-MEAs auf. Diese Widerstandserhöhung erklärt jedoch nicht vollständig die im Versuch beobachteten Zellspannungsverluste. Die Auswertung der U-j-Charakteristiken ergab, dass auch die m-sPAEEN basierten CCM-MEAs circa 30 mV höhere Zellspannungsverluste als die UP-MEAs und HP-MEAs im Bereich kleiner Stromdichten,  $0\text{-}20 \text{ mA/cm}^2$ , zeigen. Impedanzmessungen bewiesen, dass die CCM-MEAs circa  $150\text{-}200 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  höhere kinetische Widerstände als UP-MEAs und HP-MEAs aufweisen, die auf kleine Fehlstellen in der Membranbeschichtung zurückgeführt werden konnten. Wie bei HQ-sPAEEN Membranen werden während des Zellbetriebs Teile der Katalysatorschicht ausgewaschen. Somit geht

aktive Fläche verloren, der kinetische, der Vor- und der Protonenwiderstand der MEA werden erhöht.

### MEA Herstellung mit Trägerfolien ohne Nafionübersprühung

In [61] wird diskutiert, dass sich bei der Verwendung von beschichteten Trägerfolien mit einer Nafionschicht als Haftvermittler während des Katalysatorübertrags unter Temperatureinfluss eine Nafionhaut zwischen Katalysatorschicht und Membran ausbildet, die zu einer Erhöhung des Protonenwiderstands und des MEA-Vorwiderstands führt. Eine Reduktion der Zellspannung ist die Folge. Aus diesem Grund wird in der genannten Literaturquelle die Verwendung von Trägerfolien ohne Nafionübersprühung der Verwendung von übersprühten Trägerfolien vorgezogen. In diesem Abschnitt wird analysiert, ob eine Nafionübersprühung der Trägerfolien Einfluss auf das elektrochemische Verhalten von Nafion und sPAEEN basierten CCMs besitzt. Zur Beschichtung der Trägerfolien wurde erneut der Siebdruck verwendet. Die Trägerfolien weisen eine Katalysatorbelegung von  $2,3 \pm 0,1 \text{ mg/cm}^2$  auf. Bei der CCM Herstellung durch einen Heißpressschritt beträgt der Katalysatortransfer bei Nafion Membranen ungefähr 90 % und bei sPAEEN Membranen 85 %. Im Vergleich zum Katalysatortransfer mit übersprühten Trägerfolien von 95 % bedeutet dies einen erhöhten Katalysatorverlust während des Transfervorgangs. Nach der Assemblierung der CCMs mit der fehlenden Kathoden-GDE und dem fehlenden Anoden-Substrat, wurden die MEAs elektrochemisch charakterisiert und mit einer unverpressten MEA und einer CCM mit Nafionübersprühung verglichen, vergleiche Abbildung 5-15.

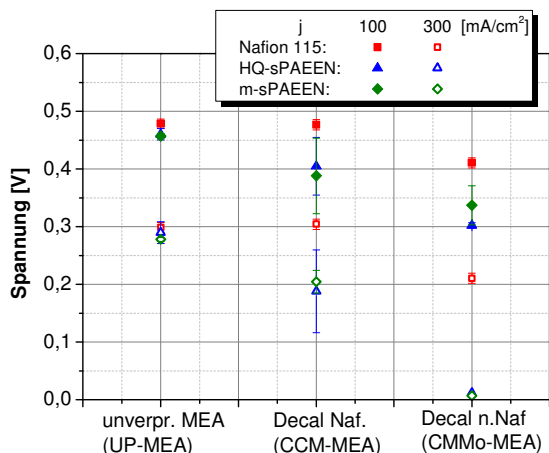


Abbildung 5-15: Einfluss der Nafionübersprühung auf die Spannung von CCM basierten MEAs

Betriebsbedingungen:  $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,

Kathodenvolumenstrom =  $36,5 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Die Abbildung zeigt, dass die ermittelten Spannungswerte der Nafion basierten CCMs ohne Nafionübersprühung (CMMo-MEA) niedriger gegenüber den CCMs mit Nafionübersprühung (CCM-MEA) sind. Durch die fehlende Nafionschicht sinkt die Zellspannung. Auch bei den sPAEEN basierten MEAs wirkt sich die fehlende Nafionschicht negativ auf die Zellspannung aus, starke Spannungsabfälle können bereits bei geringen Stromdichten auftreten. Mit den CCMo-MEAs kann bei sPAEEN basierten MEA keine höhere Stromdichte als  $200 \text{ mA/cm}^2$

## 5.2 Herstellung von beschichteten Membranen (CCMs)

erreicht werden. Daher sind in der Abbildung keine Spannungswerte für eine Stromdichte von  $300 \text{ mA/cm}^2$  dargestellt. Dies verdeutlicht, dass die Verwendung von Nafion übersprühten Trägerfolien zur Herstellung von Nafion und sPAEEN MEAs mit dem Decalverfahren sinnvoll ist.

Um den Grund für die geringeren Zellspannungen zu finden, wurden Impedanzmessungen der MEAs durchgeführt, vergleiche Abbildung 5-16. Mittels [Formel 3-3] und den aus Abbildung 5-16 entnommenen Widerstandswerten der CCM-MEAs und CCMo-MEAs werden die resultierenden Änderungen der Zellspannung berechnet. Die berechneten Werte sind in Tabelle 5-6 dargestellt.

Tabelle 5-6: Berechnete und eintretende Spannungsänderung aufgrund von Änderung der MEA-Widerstände durch die CCM-Herstellung mittels Decalübertrag ohne Nafionübersprühung

	Nafion 115		HQ-sPAEEN 53		m-sPAEEN 57	
	Rechn.	Versuch	Rechn.	Versuch	Rechn.	Versuch
Spannungsänderung [mV] (CCM-MEA - CCMo-MEA)	-10/-30	-60/-90	-20/-60	-70/-190	-20/-60	-50/-200

Die Impedanzmessungen der MEAs zeigen, dass die Nafion basierten CCMo-MEAs einen höheren Vor- und einen höheren Protonenwiderstand als die CCM-MEAs aufweisen. Die aus dieser Widerstandsveränderung ergebenden Zellspannungsänderungen betragen jedoch nur 20-30 % der im Versuch ermittelten Änderung der Zellspannung. Die Analyse der U-j-Charakteristiken der CCMs ergab, dass die Zellspannungsverluste der CCMo-MEAs bei geringen Stromdichten höher sind als die der CCM-MEAs. So weisen CCMo-MEAs bereits bei einer Stromdichte von  $20 \text{ mA/cm}^2$  circa 50 mV geringere Zellspannungen auf als CCM-MEAs, obwohl die MEAs vergleichbare Leerlaufspannungen besitzen. Der Grund dafür liegt in dem nicht vollständigen Katalysatortransfer von der Trägerfolie auf die Membran. Bei der Assemblierung konnte beobachtet werden, dass es zu Fehlstellen in der Katalysatorbeschichtung kommt. Aus diesem Grund weisen die CCMo-MEAs bis zu  $150 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  höhere kinetische Widerstände als die CCM-MEAs auf. Der unvollständige Katalysatorübertrag führt außerdem dazu, dass weniger Fläche zum Protonenübertrag von der Katalysatorschicht in die Membran zur Verfügung steht. Der Protonenfluss ist daher nicht homogen, wodurch der Protonenwiderstand ansteigt. Die Elektronenleitung wird ebenfalls durch den unvollständigen Katalysatorübertrag beeinträchtigt, was die Erhöhung des Vorwiderstands erklärt.

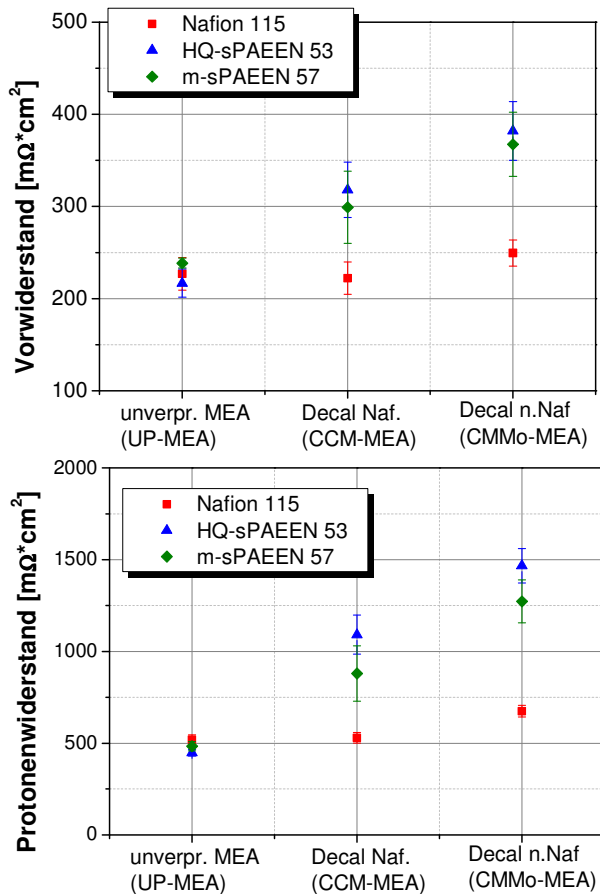


Abbildung 5-16: Einfluss der Nafionübersprühung auf Vor- und Protonenwiderstand von decalbeschichteten CCMs

Betriebsbedingungen:  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Anodenvolumenstrom =  $0,066\text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,  
Kathodenvolumenstrom =  $11\text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Auch bei HQ-sPAEEN und m-sPAEEN basierten CCMs wird der Vor- und Protonenwiderstand durch das Fehlen einer Nafionübersprühung erhöht. Der aus dieser Widerstandserhöhung resultierende Verlust der Zellspannung entspricht jedoch nur zu einem geringen Teil dem in Abbildung 5-15 ermittelten Abfall der Zellspannung. Wie Nafion basierten CCMo-MEAs weisen jedoch auch sPAEEN basierte CCMo-MEAs hohe Zellspannungsverluste im Bereich von  $j = 0\text{--}20\text{ mA}/\text{cm}^2$  im Vergleich zu CCM-MEAs auf. Diese zusätzlichen Zellspannungsverluste basieren auf den circa  $70\text{--}100\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  höheren kinetische Widerstände der CCMo-MEAs. Auch in diesem Fall beruht dies auf dem ungleichmäßigen Katalysatorübertrag, der zu einer inhomogenen Katalysatorschicht auf der Membran führt. Die daraus resultierenden Effekte auf die MEA-Eigenschaften wurden bereits anhand der Nafion MEAs erläutert.

### 5.2.2 Herstellung von CCMs durch Direktbeschichtung

Neben der Decalmethode ist die Direktbeschichtung der Membran eine weitere Möglichkeit CCMs herzustellen. In Kapitel 2.4.4 wurden das Prinzip und die Herausforderungen dieses Verfahrens näher beschrieben. In dieser Arbeit wird der Siebdruck verwendet, um sowohl Nafion als auch sPAEEN Membranen direkt zu beschichten. Bei den Versuchen stellte sich heraus, dass eine Direktbeschichtung sowohl von sPAEEN Membranen als auch von Nafion Membranen möglich war. Auf beide Membrantypen konnte eine Katalysatorschicht gedruckt werden, die auf der Membran gut haftet und ein optisch homogenes Druckbild zeigt. Die mit diesem Verfahren hergestellten CCMs wurden wie die Decal-CCMs mit einer Anoden-GDL und einer Kathoden-GDE mittels eines Pressschritts assembliert, vergleiche Kapitel 5.2.1. Die MEAs, die auf einer direktbeschichteten CCM basieren, wurden elektrochemisch charakterisiert und mit unverpressten MEAs und CCM-MEAs verglichen, vergleiche Abbildung 5-17.

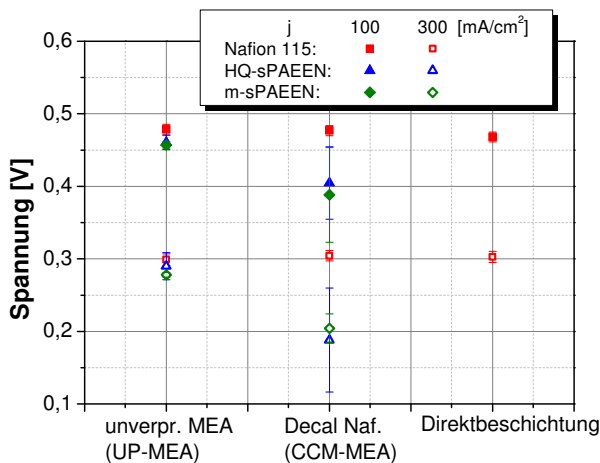


Abbildung 5-17: Zellspannung direkt beschichteter CCMs

Betriebsbedingungen:  $T = 70\text{ °C}$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22\text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,

Kathodenvolumenstrom =  $36,5\text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Abbildung 5-17 zeigt, dass die direkt beschichteten Nafion-CCMs vergleichbare Spannungen aufweisen, wie CCMs, die per Decaltechnik hergestellt wurden. Sowohl bei geringen Stromdichten als auch bei hohen Stromdichten ist kein nachteiliger Einfluss der CCM Herstellung auf die Zellspannung erkennbar. Eine Direktbeschichtung einer Nafion Membran ist daher ein geeignetes Verfahren Nafion basierte CCMs herzustellen.

Im Gegensatz dazu zeigt die elektrochemische Charakterisierung, dass die Zellspannung direktbeschichteter sPAEEN CCMs sehr gering ist. Obwohl eine Anzahl von 12 CCMs untersucht wurde, konnte bei keiner CCM eine höhere Stromdichte als  $15\text{ mA}/\text{cm}^2$  eingestellt werden, bevor die Zellspannung zusammen brach. Daher sind in Abbildung 5-17 keine Zellspannungswerte der direktbeschichteten sPAEEN CCMs dargestellt. Eine Direktbeschichtung von sPAEEN Membran ist demzufolge hinsichtlich der Zellspannung nicht geeignet. Um ausschließen zu können, dass diese niedrigen Zellspannungen auf das verwendete Lösungsmittel zurück zu führen sind, wurde der Einfluss des 1-Hexanols auf die



sPAEEN Membranen untersucht. Die sPAEEN Membranen wurden für 24 Stunden in ein unverdünntes 1-Hexanol Bad gelegt. Anschließend wurden sie mit Wasser abgespült und unverpresst mit GDEs in eine Messzelle eingebaut. Die elektrochemische Charakterisierung ergab, dass die sPAEEN MEAs mit und ohne 1-Hexanol Einfluss bei einer Stromdichte von  $100 \text{ mA/cm}^2$  Zellspannungsunterschiede von 5-10 mV aufweisen. Diese Unterschiede liegen im Bereich der Standardabweichung. Somit kann selbst bei einer langen Einwirkzeit und einer hohen Konzentration des Lösungsmittels kein signifikanter Einfluss des 1-Hexanols auf die Zellspannung gemessen werden. Bei der Direktbeschichtung von Membranen wirkt das 1-Hexanol, welches im Verhältnis 2:1 zu den übrigen Lösungsmitteln eingesetzt wird, nur maximal sechs Stunden auf die Membran ein. Ein Einfluss des 1-Hexanols auf die Zellspannung kann demzufolge ausgeschlossen werden.

Um Ursachen für die niedrige Zellspannung der direktbeschichteten sPAEEN CCMs zu ermitteln, wurden Impedanzmessungen durchgeführt und mit unverpressten MEAs und Decal-CCMs verglichen, vergleiche Abbildung 5-18. Die Messungen zeigen, dass die Vor- und Protonenwiderstände der direktbeschichteten Nafion CCMs vergleichbar mit den Widerständen der unverpressten MEAs beziehungsweise der per CCM-Methode gefertigten CCMs sind, eine vergleichbare Zellspannung ist die Folge. Abbildung 5-18 verdeutlicht außerdem, dass durch die Direktbeschichtung von sPAEEN Membranen die MEA-Widerstände im Vergleich zu unverpressten MEAs und per Decalübertrag gefertigten CCMs stark ansteigen. So weisen die direktbeschichteten sPAEEN CCMs circa 20-fach größere Vorwiderstände und circa 35-fach größere Protonenwiderstände auf. Es wurde berechnet, dass diese Widerstandsunterschiede bereits bei Stromdichten von  $10 \text{ mA/cm}^2$  zu einer Spannungsreduktion von 150 mV führen. Neben der Widerstandserhöhung führen sehr große kinetische Widerstände der direktbeschichteten CCMs zu den Zellspannungseinbußen. So weisen die direktbeschichteten sPAEEN Membranen einen circa 100-fach größeren kinetischen Widerstand auf als die unverpressten MEAs beziehungsweise die Decal-CCMs. Optische Untersuchungen der direktbeschichteten CCMs nach dem Zellbetrieb zeigten, dass nur noch wenige Stellen der Membran mit Katalysator beschichtet sind. Von der ursprünglich optisch homogenen Katalysatorschicht sind nur noch geringe Mengen an Katalysator übrig, der Rest wurde während des Betriebs aus der MEA ausgewaschen. Diese geringe Katalysatorbelegung führt zu den hohen kinetischen Widerständen, da die elektrochemischen Reaktionen an einer deutlich verringerten Katalysatoroberfläche stattfinden müssen. Auch die Vor- und Protonenwiderstände sind hoch, da elektronen- und protonenleitende Pfade in der Katalysatorschicht fehlen beziehungsweise nicht ausreichend Fläche für den Übergang der Protonen von der Katalysatorschicht in die Membran zur Verfügung steht. Somit ist die Direktbeschichtung kein geeignetes Verfahren zur Präparation sPAEEN basierter CCMs.

## 5.2 Herstellung von beschichteten Membranen (CCMs)

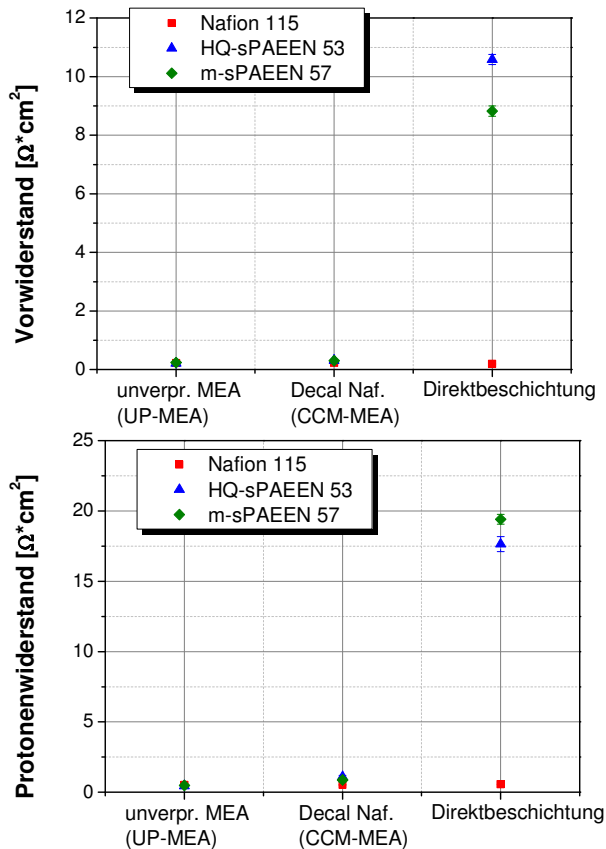


Abbildung 5-18: Impedanzmessungen von direktbeschichteten CCMs

Betriebsbedingungen:  $T = 70\text{ °C}$ , Anodenvolumenstrom =  $0,066\text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,

Kathodenvolumenstrom =  $11\text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Um eine Verformung der Membran während des Druckprozesses durch die in der Dispersion befindlichen Lösungsmittel zu vermeiden, wurden sowohl die Nafion als auch die sPAEEN Membranen vor dem Druckvorgang in Wasser quellen gelassen. Anschließend wurden die nassen Membranen direkt bedruckt. Im Gegensatz zu der Decalherstellung beziehungsweise der GDE-Herstellung können die direkt bedruckten Membranen nicht durch Wärmeeinwirkung getrocknet werden. Das in der Dispersion befindliche 1-Hexanol verdunstet aufgrund des niedrigeren Dampfdrucks langsamer als das Wasser, welches sich in der Membran befindet. Somit trocknen die Membranstellen, an denen sich kein 1-Hexanol befindet, das heißt die Flächen, die nicht beschichtet wurden, schneller als die beschichteten Stellen. Dies führt zu einer unterschiedlichen Quellung der Membran, was zu mechanischen Spannungen im Membranmaterial führt. Diese mechanischen Spannungen können zu starken Verformungen der Membran führen, wodurch die Katalysatorschicht, die sich auf der Membran befindet, geschädigt wird und von der Membran abplatzen kann. Daher müssen die beschichteten Membranen konstant mit Wasser befeuchtet werden, bis sämtliches 1-Hexanol aus der Katalysatorschicht entfernt worden ist. Erst ab diesem Zeitpunkt ist eine Trocknung der Membranen möglich. Die Vorbereitung, das Quellen der Membran

(~1 Stunde), und die Nachbereitung, die sehr langsame Entfernung der Lösungsmittel aus der Katalysatorschicht unter ständigem Befeuchten der Membran (>12 Stunden), führen dazu, dass die Direktbeschichtung der Membran mit über 13 Stunden sehr zeitintensiv ist. Demzufolge ist diese Technik bei Nafion basierten MEAs, was die elektrochemische Leistungsfähigkeit angeht zwar vergleichbar mit der GDE Route, aufgrund der komplexen und zeitintensiven Verfahrensführung jedoch nicht für die Massenproduktion von CCMs geeignet.

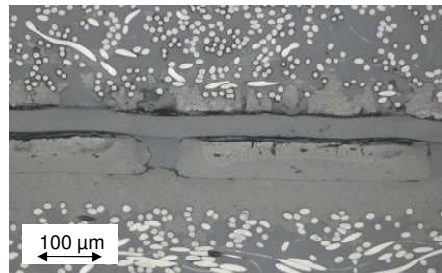
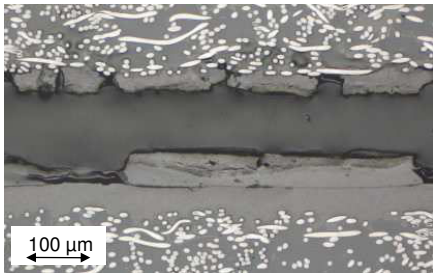
### 5.3 Fügen der MEA mittels Heißpressen

Das momentan für Nafion gebräuchliche Assemblierungsverfahren der MEAs ist ein Heißverpressen der Membran mit Nafion basierten GDEs. Bei diesem Verfahren wird der Verbund aus Membran und GDE über die Glaspunkttemperatur der Membran aufgeheizt und anschließend werden die Komponenten bei dieser Temperatur unter Druck zusammengefügt. Während dieses Pressschritts verbindet sich das in der GDE befindliche Nafion Ionomer mit der Membran. Durch diese Verbindung wird ein geringer Widerstand der Kontaktzonen über die gesamte Fläche der MEA erreicht. In diesem Kapitel wird untersucht, ob eine Assemblierung der sPAEEN Membranen mit Nafion basierten GDEs per Heißpressschritt möglich ist. Mittels Temperaturvariation des Heißpressschritts wird ermittelt, bei welchen Assemblierungsbedingungen die höchsten Zellspannungen erzielt werden. Es wird zusätzlich der Einfluss des Heißpressschritts auf Nafion 115 basierte MEAs untersucht um eine Vergleichbarkeit der Auswirkungen des Fertigungsverfahrens auf unterschiedliche Membranen zu erhalten.

In einem ersten Schritt wird der Einfluss der Presstemperatur auf die gesamte MEA untersucht. Dabei werden die Membran, die GDEs und die Kontaktschichten zwischen Membran und GDEs durch die Presstemperatur und den Pressdruck beeinflusst. Eine Änderung der Zellspannung beziehungsweise eine Änderung der MEA-Widerstände kann somit auf einer Veränderung der Membran, der GDEs oder der Kontaktschichten basieren. Anhand dieser Untersuchung ist es nicht möglich den Einfluss der Pressbedingungen auf einzelne Funktionsschichten der MEAs zu erkennen. Um den Einfluss der Pressbedingungen auf die einzelnen Funktionsschichten zu ermitteln, wurden daher Versuche durchgeführt, bei denen entweder die Membran oder die GDEs temperiert wurden. Bei diesen Untersuchungen ist jedoch nicht auszuschließen, dass die Kontaktschichten zwischen Membran und GDE durch den Temperatureinfluss verändert werden.

#### 5.3.1 Einfluss der Heißpresstemperatur auf den MEA-Verbund

Der Glaspunkt der sPAEEN Membranen liegt bei ungefähr 250 °C und damit über der Zersetzungstemperatur des, in der Katalysatorschicht befindlichen, Nafion Ionomers, die bei 180-190 °C liegt. Deshalb kann die Presstemperatur beim Heißpressschritt nicht auf die Glaspunkttemperatur der sPAEEN Membranen eingestellt werden. Dies hat Nachteile für die Kontaktierung von Membran und Katalysator, was anhand von Abbildung 5-19 verdeutlicht wird. In dieser Abbildung sind zwei Schliffbilder von MEAs mit unterschiedlichen Membranwerkstoffen dargestellt, bei denen eine Presstemperatur von 130 °C verwendet wurde.



Heißverpresste MEA mit Nafion 115 Membran    Heißverpresste MEA mit sPAEEN Membran

Abbildung 5-19: Einfluss der Presstemperatur eine MEA (Schliffbild)

Die linke Abbildung zeigt, dass sich die Nafion 115 Membran, bei der die Glasstemperatur überschritten wurde, an die Schollenstruktur der Katalysatorschicht angepasst hat. Die Kontur der Membran hat sich während des Pressvorgangs geändert, Teile der Membran sind in die Rissstruktur der Katalysatorschicht eingedrungen. Durch diese Anpassung der Membran an die Katalysatorschicht wird die Kontaktfläche zwischen Membran und Katalysator erhöht. Dadurch kann der Protonenaustausch zwischen Membran und Katalysatorschicht verbessert werden, der Protonenwiderstand der MEA sinkt. Aufgrund der erhöhten Kontaktfläche zwischen Membran und Katalysatorschicht kann außerdem die Gefahr einer Membrandelamination vermindert werden. Im Gegensatz dazu passt sich die sPAEEN Membran, bei der die Glaspunkttemperatur nicht überschritten wurde, nicht an die Katalysatorstruktur an. Die Membran bleibt glatt und füllt die Rissstruktur der Katalysatorschicht nicht aus. Die Risse in der Abbildung scheinen zwar ausgefüllt, jedoch handelt es sich hierbei nicht um Membranmaterial, sondern um Einbettmaterial, welches während der Probenpräparation des Schliffs in die Risse eingedrungen ist. Dadurch, dass sich die sPAEEN Membran nicht an die Katalysatorschicht anpasst, ist die Kontaktfläche zwischen den Komponenten geringer. Ein höherer Protonenwiderstand dieser Kontaktzone ist die Folge.

Obwohl die Glaspunkttemperatur der sPAEEN Membranen beim Heißpressschritt mit Nafion basierten GDEs nicht überschritten werden kann, wird dieses Assemblierungsverfahren hinsichtlich der prinzipiellen Eignung für sPAEEN Membranen untersucht. Es soll herausgefunden werden, ob mit Heißpresstemperaturen niedriger als 180 °C eine Leistungsverbesserung von sPAEEN und Nafion basierten MEAs erreicht werden kann. Zu diesem Zweck wurden MEAs, die bei unterschiedlichen Presstemperaturen assembliert wurden, hinsichtlich ihrer U-j-Charakteristik untersucht. Aus den ermittelten Kennlinien werden die Zellspannungen bei Stromdichten von 100 beziehungsweise 300 mA/cm<sup>2</sup> dargestellt, vergleiche Abbildung 5-20. Neben den verpressten MEAs werden auch unverpresste MEAs hinsichtlich ihrer Zellspannung untersucht. Die Membranen werden mit den GDEs in der Messzelle zusammengelegt und elektrochemisch charakterisiert.

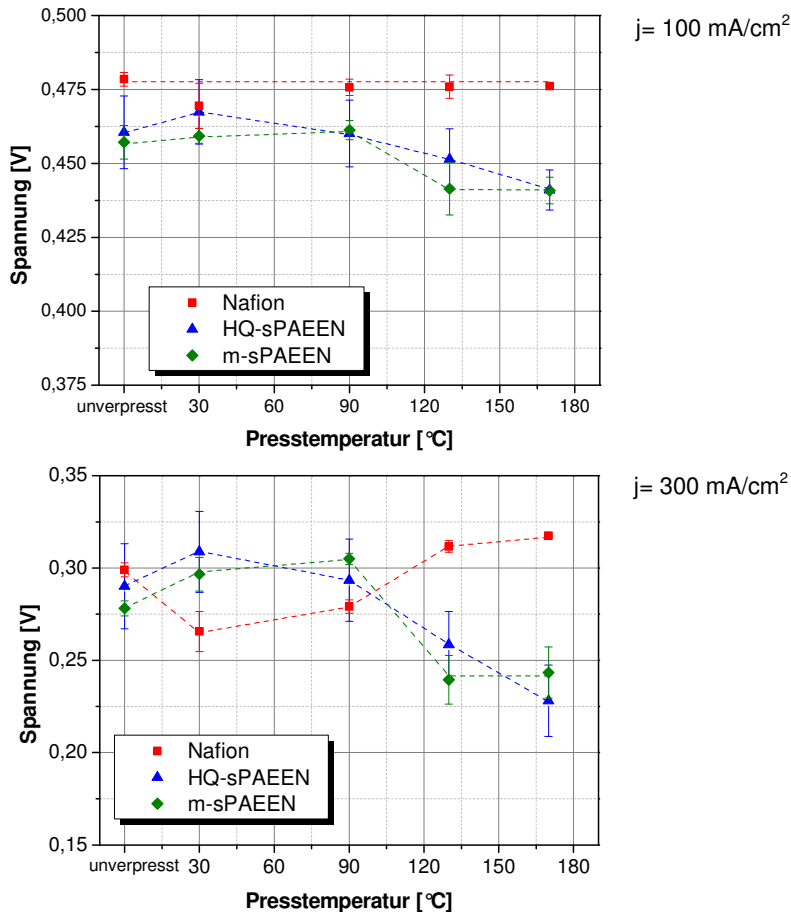


Abbildung 5-20: Einfluss der Presstemperatur auf die Spannung von Nafion, HQ-sPAEEN und m-sPAEEN basierten MEAs

Betriebsbedingungen:  $T = 70 \text{ °C}$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,

Kathodenvolumenstrom =  $36,5 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Abbildung 5-20 zeigt, dass bei niedrigen Stromdichten die Presstemperatur nur wenig Einfluss auf die Zellspannung von Nafion basierten MEAs hat. Sämtliche ermittelten Zellspannungen sind im Bereich der Standardabweichung gleich. Bei einer Stromdichte von  $300 \text{ mA/cm}^2$  hingegen wird die Zellspannung der MEAs durch die Presstemperatur beeinflusst. Durch eine Assemblierung der Komponenten bei Temperaturen um  $30 \text{ °C}$  sinkt die Zellspannung gegenüber unverpressten MEAs. Bei Erhöhung der Presstemperatur über  $30 \text{ °C}$  steigt die Zellspannung der MEAs kontinuierlich an, bis die Glaspunkttemperatur der MEA überschritten wird. Ab dieser Presstemperatur bleibt die Zellspannung konstant. MEAs, die bei einer Presstemperatur größer der Glaspunkttemperatur von Nafion assembliert wurden, weisen mit  $U = 320 \text{ mV}$  die höchsten Zellspannungen der untersuchten MEAs auf. Presstemperaturen über der Glaspunkttemperatur der Membran sind somit am besten zur Assemblierung von Nafion basierten MEAs geeignet.

Abbildung 5-20 zeigt außerdem, dass sich die Zellspannung von HQ-sPAEEN und m-sPAEEN basierten MEAs durch eine druckbeschaufschlagte Assemblierung bei 30 °C erhöht. Bei höheren Presstemperaturen als 30 °C wird die Zellspannung der sPAEEN basierten MEAs hingegen verringert. Bei HQ-sPAEEN basierten MEAs tritt ein kontinuierlicher Abfall der Zellspannung bei Erhöhung der Presstemperatur ein. Die Zellspannungen der MEAs, die bei Temperaturen über 130 °C gefertigt wurden, sind dabei sogar niedriger als die Zellspannungen der unverpressten MEAs. Bei m-sPAEEN basierten MEAs tritt im Gegensatz dazu eine sprunghafte Spannungsreduktion zwischen 90 °C und 130 °C ein. Eine Veränderung der Presstemperaturen darüber oder darunter beeinflusst die Zellspannung nicht. Die Daten zeigen, dass bei m-sPAEEN basierten MEAs Presstemperaturen größer 90 °C und bei HQ-sPAEEN basierten MEAs Temperaturen größer 30 °C zu vermeiden sind.

Um die Mechanismen, die die Zellspannungsabnahme beim Heißpressen bewirken, besser zu verstehen, wurden Impedanzmessungen der unterschiedlich verpressten MEAs durchgeführt, vergleiche Abbildung 5-21 und Tabelle 5-7. In der Tabelle wurde mittels [Formel 3-3] die theoretisch eintretende Zellspannungsänderung aufgrund der Änderung des Vor- beziehungsweise Protonenwiderstands mit dem im Versuch eintretenden Zellspannungsabfall verglichen. Die erste Zahl beschreibt die Zellspannungsänderung bei 100 mA/cm<sup>2</sup>, die zweite Zahl die Änderung der Zellspannung bei 300 mA/cm<sup>2</sup>. Abbildung 5-21 zeigt, dass die unverpressten Nafion MEAs und die Nafion MEAs die bei 30 °C verpresst wurden, vergleichbare Vor- und Protonenwiderstände aufweisen. Der in Abbildung 5-20 beobachtete Spannungsabfall ist somit nicht auf eine Änderung der MEA-Widerstände zurück zu führen. Als mögliche Ursache für die geringere Spannung wird in [45] der Effekt der verringerten Porengröße genannt. Durch den Pressvorgang verringert sich die Porengröße in der Katalysatorschicht und damit auch die Permeabilität der Schicht. Dies kann den Massentransport durch die Schicht beeinflussen und so zu geringeren Zellspannungen führen. Abbildung 5-21 zeigt außerdem, dass die Steigerung der Presstemperatur über 90 °C zu einer Veränderung des Protonenwiderstands und des Vorwiderstands der Nafion basierten MEA führt. Die aus dieser Änderung berechnete Zellspannungsdifferenz entspricht jedoch nicht der im Versuch auftretenden Änderung der Zellspannung. Die Zellspannung der Nafion basierten MEA wird durch das Überschreiten der Glaspunkttemperatur während des Pressvorgangs somit durch einen Effekt erhöht, der nicht durch den Vor- beziehungsweise Protonenwiderstand der MEA erklärt werden kann.

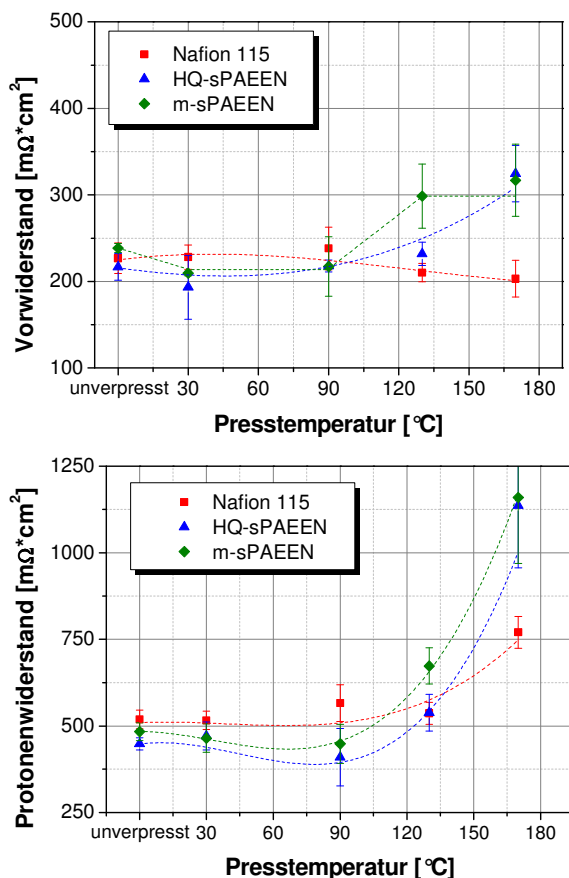


Abbildung 5-21: Einfluss der Presstemperatur auf den Vor- und Protonenwiderstand der Nafion und sPAEEN basierten MEAs

Betriebsbedingungen:  $T = 70\text{ °C}$ , Anodenvolumenstrom =  $0,066\text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Kathodenvolumenstrom =  $11\text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 5-7: Berechnete und eintretende Spannungsänderung aufgrund von Änderung der MEA-Widerstände bei heißverpressten MEAs

	Nafion 115		HQ-sPAEEN		m-sPAEEN	
	Rechn.	Versuch	Rechn.	Versuch	Rechn.	Versuch
Spannungsänderung [mV] (30 °C - unverpresst)	0/0	0/-35	+3/+9	+8/+10	+5/+15	+5/+20
Spannungsänderung [mV] (30 °C - 170 °C)	-3/-10	0/+20	-30/-90	+0/-80	-18/-55	-20/-60

Abbildung 5-21 verdeutlicht zudem, dass durch das Pressen der sPAEEN basierten MEAs bei 30 °C der durchschnittliche Wert des Vorwiderstands gegenüber unverpressten MEAs gesenkt werden kann. Der Protonenwiderstand wird durch den Pressprozess hingegen nicht beeinflusst. Die Reduktion des Vorwiderstands führt sowohl bei m-sPAEEN als auch bei HQ-sPAEEN basierten MEAs zu der in Abbildung 5-20 beobachteten Änderung der

### 5.3 Fügen der MEA mittels Heißpressen

Zellspannung. Durch Erhöhung der Presstemperatur über 30 °C werden sowohl der Vor- als auch der Protonenwiderstand der sPAEEN basierten MEAs beeinflusst. Diese Veränderung der MEA-Widerstände führt, im Rahmen der Standardabweichung, zu den im Versuch ermittelten Zellspannungsänderungen. Somit führen sowohl bei HQ-sPAEEN als auch bei m-sPAEEN basierten MEAs hohe Presstemperaturen zu erhöhten MEA-Widerständen, die zu einer Reduktion der Zellspannung führen.

#### 5.3.2 Einfluss der Presstemperatur auf die Membran

Um die Zellspannungsabnahme der MEAs bei hohen Presstemperaturen näher zu analysieren wurde der Einfluss der Temperatur auf die Membranen untersucht. Um den möglichen Einfluss des Pressdrucks auszublenden wurden bei diesen Untersuchungen Nafion und sPAEEN Membranen für 10 Minuten bei 130 °C drucklos erhitzt. Anschließend wurden diese thermisch vorbehandelten Membranen mit GDEs bei Raumtemperatur drucklos assembliert und elektrochemisch charakterisiert. Aus den ermittelten U-j-Kennlinien wurden die Spannungswerte der Stromdichten  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  und  $j = 300 \text{ mA/cm}^2$  miteinander verglichen, vergleiche Abbildung 5-22.

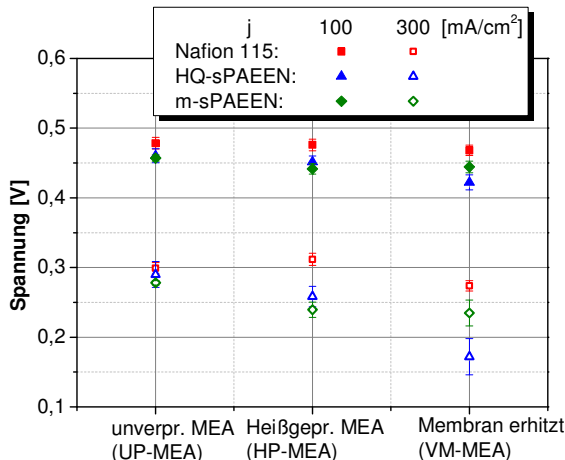


Abbildung 5-22: Einfluss der Presstemperatur auf sPAEEN und Nafion Membranen hinsichtlich deren Zellspannung

Betriebsbedingungen:  $T = 70 \text{ °C}$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Kathodenvolumenstrom =  $36,5 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Die Abbildung verdeutlicht, dass die thermische Vorbehandlung der Nafion 115 Membran die Zellspannung bei einer Stromdichte von  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  nicht beeinflusst. Die Zellspannung der MEAs mit thermisch vorbehandelten Membranen (VM-MEA) und die Zellspannung der unverpressten (UP-MEA) beziehungsweise heißverpressten MEAs (HP-MEA) sind vergleichbar. Bei einer höheren Stromdichte von  $j = 300 \text{ mA/cm}^2$  führt die thermische Belastung der Nafion 115 Membran hingegen zu einer Reduktion der Zellspannung gegenüber unverpressten beziehungsweise heißverpressten MEAs. Demzufolge gibt es zwei effektive Möglichkeiten, Nafion Membranen mit GDEs zu assemblieren. Sofern eine Assemblierungstemperatur von 130 °C überschritten wird, ist ein Pressvorgang vorteilhaft.



## 5 Elektroden- und MEA-Präparation mit sPAEEN-Membranen

Bei niedrigeren Temperaturen führt hingegen ein druckloser Assemblierungsschritt zu höheren Zellspannungen.

m-sPAEEN basierte VM-MEAs besitzen vergleichbare elektrochemische Leistungen wie m-sPAEEN basierte HP-MEAs. Obwohl die HP-MEA durch einen Pressschritt assembliert wurde ist die Zellspannung nicht höher als die einer VM-MEA, was bedeutet, dass die Zellspannungen beider MEAs geringer sind als die einer unverpressten MEA. Damit wird nachgewiesen, dass die thermische Belastung der Grund für die geringere Zellspannung von heißverpressten m-sPAEEN MEAs ist. Der Pressvorgang selbst hat bei Temperaturen über 130 °C keinen Einfluss.

Im Gegensatz dazu zeigen HQ-sPAEEN basierte MEAs mit vorerwärmten Membranen niedrigere Zellspannungen als heißgepresste MEAs. Somit reduziert nicht nur die thermische Belastung der Membran die Zellspannung sondern auch der ausbleibende Pressschritt. Bei HQ-sPAEEN Membranen führt deshalb ein Pressschritt selbst bei Temperaturen über 130 °C zu einer Erhöhung der Zellspannung und kann somit einen Teil des Spannungsabfalls durch die thermische Belastung der Membran kompensieren. Um zu ermitteln, auf welche Effekte die Zellspannungsabfälle, die durch thermische Vorbehandlung der Nafion beziehungsweise sPAEEN Membranen auftreten, zurück zu führen sind, wurden Impedanzmessungen der unterschiedlichen MEAs durchgeführt, vergleiche Abbildung 5-23. Die sich aus den Widerstandsänderungen ergebende Veränderung der Zellspannungen wurden mittels [Formel 3-3] berechnet und in Tabelle 5-8 mit den tatsächlich eintretenden Spannungsänderungen verglichen.

**Tabelle 5-8: Berechnete und eintretende Spannungsänderung aufgrund von Änderung der MEA-Widerstände durch thermische Belastung der Membran**

	Nafion 115		HQ-sPAEEN		m-sPAEEN	
	Rechn.	Versuch	Rechn.	Versuch	Rechn.	Versuch
Spannungsänderung [mV] (UP-MEA - VM-MEA)	-6/-18	0/-25	-25/-75	-30/-90	-13/-40	-20/-40
Spannungsänderung [mV] (HP-MEA - VM-MEA)	-7/-22	0/-25	-20/-60	-23/-65	-0/0	0/0

Die Abbildung zeigt, dass der Vorwiderstand der Nafion basierten VM-MEA höher ist als die Vorwiderstände der UP-MEAs beziehungsweise der HP-MEAs. Der Unterschied des Protonenwiderstands der MEAs liegt hingegen im Bereich der Standardabweichung. Der Unterschied der MEA-Widerstände führt zu einem Zellspannungsverlust, der dem in Abbildung 5-22 ermittelten Spannungsverlust zu circa 80 % entspricht. Somit beruht der Großteil des Zellspannungsverlusts der Nafion basierten VM-MEAs gegenüber den UP-MEAs beziehungsweise HP-MEAs auf einem Anstieg des Vorwiderstands. Dies zeigt, dass selbst bei Nafion Membranen eine thermische Belastung der Membran ohne Pressvorgang zu einer Verschlechterung der Zellspannung führt. Diese Reduktion kann jedoch durch Verpressen der Komponenten kompensiert werden.

### 5.3 Fügen der MEA mittels Heißpressen

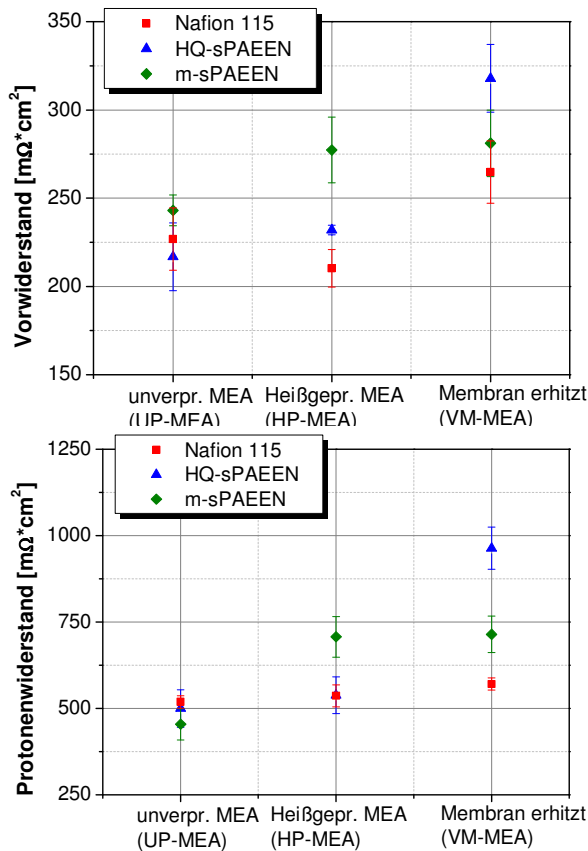


Abbildung 5-23: Einfluss der Presstemperatur auf den Vor- und Protonenwiderstand einer MEA mit vorbehandelten Membranen

Betriebsbedingungen:  $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ , Anodenvolumenstrom =  $0,066\text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,

Kathodenvolumenstrom =  $11\text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Abbildung 5-23 verdeutlicht zudem, dass der Vor- und Protonenwiderstand der m-sPAEEN basierten HP-MEAs den Widerständen der VM-MEAs entspricht. Somit besitzen sowohl die HP-MEAs als auch die VM-MEAs höhere MEA-Widerstände als unverpresste MEAs. Diese höheren Widerstände führen zu dem im Versuch ermittelten Zellspannungsverlust. Dies verdeutlicht, dass nur die thermische Belastung der m-sPAEEN Membran für die Spannungsverluste verantwortlich ist. Der Pressvorgang besitzt bei Presstemperaturen um  $130\text{ }^\circ\text{C}$  keinen Einfluss auf die MEA-Widerstände und somit keinen Einfluss auf die Zellspannung.

Auch bei HQ-sPAEEN basierten MEAs führt die thermische Vorbehandlung der Membranen zu einer Verschlechterung der MEA Widerstände. Die eintretende Erhöhung des MEA-Vorwiderstands und des Protonenwiderstands gegenüber unverpressten MEAs tragen dabei zu 85 % des in den Versuchen ermittelten Zellspannungsabfalls bei. Abbildung 5-23 verdeutlicht ebenfalls, dass die MEA-Widerstände der VM-MEAs höher sind als die der HP-MEAs und fast vollständig zu den im Versuch beobachteten Zellspannungsunterschieden

führen. Der ausbleibende Pressschritt führt demzufolge zu einer Veränderung der MEA-Widerstände, niedrigere Zellspannungen der HP-MEAs gegenüber VM-MEAs sind die Folge. Aus den Messungen ergibt sich somit, dass sowohl bei m-sPAEEN Membranen als auch bei HQ-sPAEEN Membranen die thermische Belastung der Membran zu einer Erhöhung der MEA-Widerstände und somit einer Verringerung der Zellspannung führt. Dieser Effekt kann bei HQ-sPAEEN basierten MEAs durch einen Pressprozess abgeschwächt werden, während das Pressen bei m-sPAEEN basierten MEAs keinen Einfluss besitzt.

Um den Grund für die Abhängigkeit des MEA-Vor- und Protonenwiderstands von der Presstemperatur besser zu verstehen, wurde der Effekt der Temperatur auf sPAEEN Membranen untersucht. Es zeigte sich, dass durch Trocknung der Membran deren Protonenleitfähigkeit sinkt. Selbst durch ein erneutes Hydratisieren der Membran kann die Leitfähigkeit nicht mehr vollständig hergestellt werden, vergleiche Tabelle 5-9. In dieser Tabelle sind die spezifischen Protonenleitfähigkeiten von ungetrockneten Membranen und Membranen, die für zwei Stunden unter Unterdruck  $p=10$  mbar und einer Temperatur von  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  getrocknet und anschließend wieder hydratisiert wurden, dargestellt. Wie Tabelle 5-9 zeigt, ist die Leitfähigkeit der getrockneten Membranen trotz erneutem Hydratisieren geringer als die der ungetrockneten Membranen. Messungen zeigten zwar, dass die Wasseraufnahme der Membranen vor und nach einem Trocknungsprozess im Rahmen der Standardabweichung vergleichbar ist, die Protonenleitfähigkeit ist dennoch geringer.

Tabelle 5-9: Einfluss der Membrantrocknung auf die Protonenleitfähigkeit (bei  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
Ohne Trocknung	70,9 mS/cm	78,1 mS/cm
Mit Trocknung	64,3 mS/cm	57,6 mS/cm

### 5.3.3 Einfluss der Presstemperatur auf die GDEs

Es wurde in Kapitel 5.3.1 gezeigt, dass sich eine MEA Assemblierung bei hohen Presstemperaturen negativ auf die Zellspannung von sPAEEN basierten MEAs auswirkt. Die höchsten Zellspannungen werden durch einen Pressvorgang bei  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht. Es wird jedoch vermutet, dass durch die fehlende Überschreitung der Glaspunkttemperatur von Nafion eine gute Kontaktierung des Ionomers mit der Katalysatorschicht ausbleibt. Eine schlechtere Protonenleitung in der GDE und somit eine Verringerung der Zellspannung sind die Folge. Um dies zu vermeiden wurde eine thermische Vorbehandlung der GDEs vor der Assemblierung vorgenommen. Die Nafion basierten GDEs wurden daher für 10 Minuten drucklos auf eine Temperatur von  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt. Anschließend wurden diese GDEs mit Nafion beziehungsweise sPAEEN Membranen drucklos assembliert und elektrochemisch charakterisiert. Die Zellspannungen aus den ermittelten U-j-Charakteristiken der MEAs sind für Stromdichten von  $100$  und  $300\text{ mA/cm}^2$  in Abbildung 5-24 dargestellt und werden mit unverpressten MEAs (UP-MEAs), die auf unbehandelten GDEs basieren, verglichen.

## 5.4 Fügen der MEA mit gelöstem Polymer als Haftvermittler

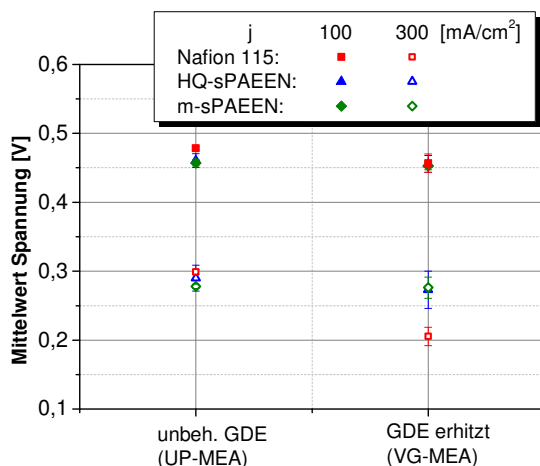


Abbildung 5-24: Einfluss der Temperatur auf die Spannung einer GDE  
Betriebsbedingungen:  $T = 70$  °C, Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,  
Kathodenvolumenstrom =  $36,5 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Abbildung 5-24 verdeutlicht, dass die Zellspannung von Nafion und HQ-sPAEEN MEAs mit erhitzten GDEs (VG-MEA) geringere Zellspannungen als unverpresste UP-MEAs aufweisen. Entgegen der erhofften Steigerung der Zellspannung führt die Verwendung von thermisch vorbehandelten GDEs zu geringeren Zellspannungen als die Nutzung unbehandelter GDEs. Bei m-sPAEEN basierte MEAs wirkt sich die thermischen Vorbehandlung der GDEs hingegen nicht auf Zellspannung aus, UP-MEAs und VG-MEAs besitzen vergleichbare Zellspannungen. Ein einheitlicher Einfluss der GDE-Vorbehandlung auf Nafion und sPAEEN MEAs ist somit nicht zu erkennen.

Um die Ursache der niedrigen Zellspannungen der MEAs mit vorbehandelter GDE zu ergründen wurden Impedanzmessungen der Nafion und sPAEEN MEAs angefertigt. Anhand der Vor- und Protonenwiderstände der Nafion beziehungsweise sPAEEN MEAs können jedoch keine Rückschlüsse auf die Spannungsverluste aus Abbildung 5-24 ermittelt werden. Während bei Nafion basierten VG-MEAs neben den widerstandsbedingten Spannungsverlusten zusätzliche Verluste gegenüber der UP-MEA auftreten, werden bei m-sPAEEN MEAs die widerstandsbedingten Spannungsverluste durch einen nicht ersichtlichen Effekt kompensiert. Bei HQ-sPAEEN MEAs kann hingegen der Zellspannungsabfall vollständig auf eine Widerstandserhöhung zurückgeführt werden. Es existiert demzufolge kein eindeutiger Einfluss der thermischen Behandlung von GDEs auf die Widerstände von Nafion und sPAEEN basierten MEAs. Prinzipiell zeigen die Untersuchungen jedoch, dass eine thermische Vorbehandlung von GDEs sowohl bei sPAEEN als auch Nafion MEAs nachteilig ist. Entgegen den Erwartungen kann bei keinem Membrantyp eine Steigerung der Zellspannung durch eine thermische Vorbehandlung der GDEs erreicht werden.

## 5.4 Fügen der MEA mit gelöstem Polymer als Haftvermittler

Anhand von Literaturquellen wurde in Kapitel 2.5.3 gezeigt, dass bei sPAEEN MEAs ein schlechter Kontakt zwischen sPAEEN Membran und Nafion basierter GDE zu einer

Reduktion der Zellspannung führt. Um diesen Kontakt zu verbessern wurde gelöstes sPAEEN Polymer als Haftvermittler zwischen der Membran und der GDE eingesetzt. Zu diesem Zweck wurden Nafion basierte Anoden-GDEs, welche auf der Katalysatorseite eine Nafionübersprühung mit circa  $1,0 \text{ mg/cm}^2$  Belegung besaßen, mit einer circa  $10 \text{ }\mu\text{m}$  dicken Schicht gelöstem sPAEEN Polymer bestrichen. Diese GDEs wurden mit der bestrichenen Seite auf eine sPAEEN Membran gelegt. Der Verbund wurde anschließend für 2 Stunden getrocknet und danach mit der fehlenden Kathoden-GDE drucklos bei einer Temperatur von  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  zu einer MEA (GP-MEA) assembliert. Die entstandenen MEAs wurden elektrochemisch charakterisiert und mit unverpressten MEAs (UP-MEA) hinsichtlich ihrer U-j-Charakteristik verglichen, vergleiche Abbildung 5-25.

Die Abbildung zeigt, dass die ermittelten Zellspannungen der GP-MEAs über den gesamten Bereich der untersuchten Stromdichten unter den Werten der UP-MEAs liegen. Die Zellspannung der GP-MEAs fällt mit zunehmender Stromdichte sogar so stark ab, dass Stromdichten höher als  $300 \text{ mA/cm}^2$  nicht möglich sind, da bei diesen Stromdichten die Zellspannung bereits zusammen gebrochen ist. Abbildung 5-25 verdeutlicht, dass MEAs, die mittels gelöstem Polymer als Haftvermittler präpariert wurden, sehr geringe Zellspannungen aufweisen und somit für den Einsatz in einer Brennstoffzelle ungeeignet sind.

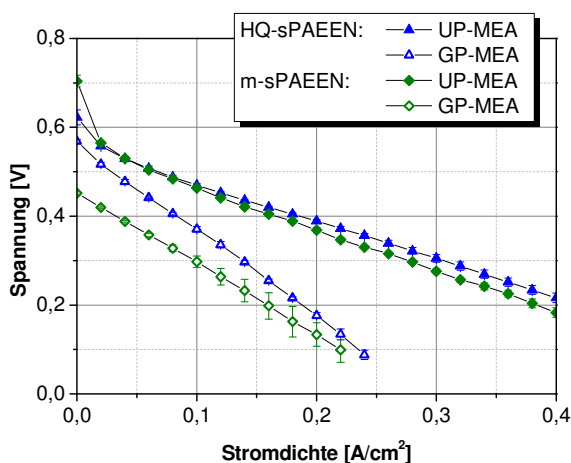


Abbildung 5-25: Elektrochemische Charakterisierung von MEAs die per gelöstem Polymer hergestellt wurden

Betriebsbedingungen:  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,  
Kathodenvolumenstrom =  $36,5 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Der in Abbildung 5-25 beobachtete Zellspannungsabfall der GP-MEAs gegenüber den UP-MEAs kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen ist die Leerlaufspannung der GP-MEAs geringer als die der UP-MEAs. Die Ursache hierfür wird im Folgenden geklärt. Zum anderen fällt die Zellspannung der GP-MEAs mit steigender Stromdichte stärker als die Zellspannung der UP-MEAs. Dies lässt auf einen höheren MEA Widerstand schließen. Impedanzmessungen zeigen jedoch, dass der durchschnittliche Vorwiderstand der GP-MEAs  $40 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  geringer ist als der Vorwiderstand der UP-MEAs. Allerdings ist der Protonenwiderstand der GP-MEAs durchschnittlich  $70 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  höher als der Protonenwiderstand der UP-MEAs, was den Zellspannungsgewinn durch den

## 5.4 Fügen der MEA mit gelöstem Polymer als Haftvermittler

niedrigeren Vorwiderstand teilweise kompensiert, vergleiche [Formel 3-3]. Der in Abbildung 5-25 dargestellte Zellspannungsabfall ist demzufolge nicht auf Unterschiede der Vor- beziehungsweise Protonenwiderstände zurück zu führen.

Um den Grund für den Zellspannungsfall und die geringe Leerlaufspannung der GP-MEAs zu ermitteln, wurde das Eindringverhalten von gelöstem sPAEEN Polymer in eine Anoden-GDE untersucht. Für diesen Zweck wurde eine Nafion basierte GDE mit gelöstem Polymer bestrichen, jedoch im Anschluss nicht mit einer Membran verbunden. Diese bestrichene GDE wurde anschließend für 2 Stunden bei 60 °C unter Stickstoffatmosphäre getrocknet. Zur Untersuchung des Eindringverhaltens des Polymers wurden mittels REM Schliffbildaufnahmen der GDE angefertigt und mit einer Nafion basierten GDE (Standard-GDE) verglichen, vergleiche Abbildung 5-26. Zusätzlich zu den Schliffbildaufnahmen wurde eine Elementaranalyse des Querschnitts beider GDEs angefertigt.

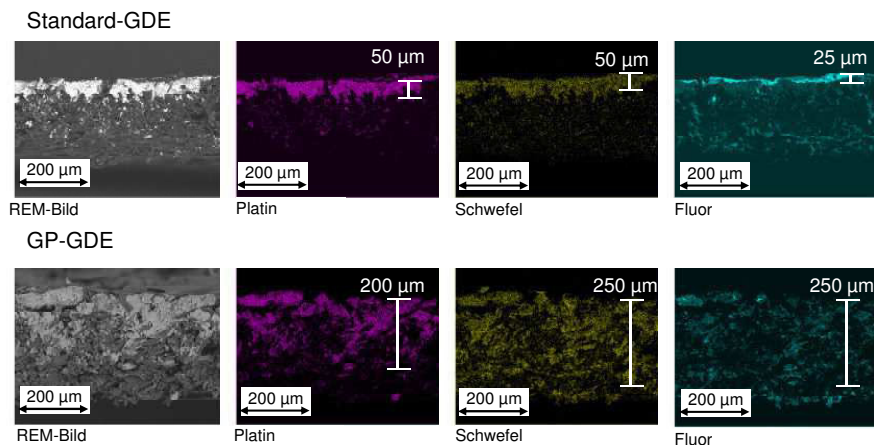


Abbildung 5-26: Schliffbild Aufnahme einer Standard-GDE und einer GDE mit gelöstem Polymer

Die Abbildung der Standard-GDE zeigt, dass sich fast sämtlicher detektierter Katalysator auf der Oberfläche der GDE, das heißt innerhalb der circa 50 µm dicken Katalysatorschicht, befindet. Nach [85] befindet er sich demzufolge an der elektrochemisch aktivsten Stelle. Abbildung 5-26 zeigt zudem, dass sich neben dem Katalysator Fluor und Schwefel an der Oberfläche der Standard-GDE befindet. Diese Elemente sind auf das in der Katalysatorschicht befindliche Nafion Ionomer zurück zu führen, vergleiche Strukturformel Nafion Abbildung 5-27. Demzufolge befindet sich nicht nur der Katalysator sondern auch das Ionomer an den elektrochemisch aktivsten Stellen der GDE.

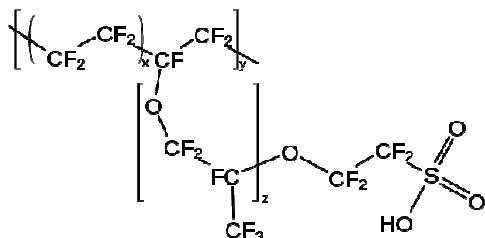


Abbildung 5-27: Strukturformel Nafion [62]

Im Gegensatz zu der Standard GDE befindet sich der Katalysator bei einer GDE, die mit gelöstem Polymer bestrichen wurde (GP-GDE), nicht mehr nur an der Oberfläche der GDE. Das Katalysatormaterial kann gleichmäßig bis zu einer Tiefe von 200  $\mu\text{m}$  nachgewiesen werden. Durch das Bestreichen der GDE mit gelöstem Polymer wird der Katalysator von der Oberfläche in die GDL hinein transportiert. Somit steht er für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung, die Katalysatoraktivität der Reaktionszone verringert sich. Dadurch sinkt die Austauschstromdichte der MEA, die Leerlaufspannung sinkt. Dieser Effekt wird in [4, S.86-92] ausführlich erklärt. Das Bestreichen der GDE mit gelöstem Polymer hat jedoch nicht nur Folgen für den Platinkatalysator. Abbildung 5-26 verdeutlicht, dass über einer Tiefe von 250  $\mu\text{m}$  der GP-GDE gleichmäßig Schwefel und Fluor detektiert wird. Während der Schwefel auf eindringendes Polymer zurück zu führen sein kann, stammt das detektierte Fluor von eindringendem Ionomer, da beim sPAEEN Polymer, wie Abbildung 2-10 zeigt, kein Fluor in der Polymerstruktur vorhanden ist. Abbildung 5-26 verdeutlicht somit, dass nicht nur der Katalysator von der Oberfläche der GDE abgetragen wird und in das Substrat eindringt, sondern auch das in der Katalysatorschicht befindliche Ionomer. Da sich das Ionomer durch das Eindringen in die GDL von dem elektrochemisch aktiven Bereich der MEA entfernt, kann es für die Reaktion nicht mehr genutzt werden. Die Folge dessen ist eine Verschlechterung der Protonenleitung der Katalysatorschicht, was in einem höheren Protonenwiderstand resultiert.

Es wurde zudem analysiert, ob das Eindringen des Ionomers beziehungsweise des sPAEEN Polymers in die GDL den Massentransport durch die GDE verändert. Zu diesem Zweck wurde die Zeit, in der ein bestimmtes Luftvolumen die GDE passiert, gemessen. Bei den Messungen zeigte sich, dass sowohl die Standard-GDE als auch die GP-GDE eine Luftdurchlässigkeit von  $1,5 \pm 0,01 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$  aufweisen. Durch das Eindringen von Katalysator und Ionomer in das Substrat wird somit die Luftversorgung nicht beeinflusst, eine Beeinträchtigung der Versorgung elektrochemisch aktiver Stellen mit flüssigen Reaktanden ist jedoch trotzdem möglich. Die Untersuchungen zeigen, dass der Zellspannungsabfall der GP-MEAs gegenüber den UP-MEAs weder auf einer Widerstandserhöhung noch auf ausgeprägten Reaktandentransportproblemen basiert. Somit führen die Auflösung der Katalysatorschicht und das Entfernen des Katalysators beziehungsweise des Ionomers von den elektrochemisch aktiven Bereichen der Zelle zu der Reduktion der Zellspannung.

### 5.5 Herstellung Membranverbund aus sPAEEN und Nafion Membran

Impedanzmessungen von Nafion und sPAEEN basierten MEAs zeigen, dass Nafion MEAs vergleichbare beziehungsweise geringere Vor- und Protonenwiderstände als sPAEEN MEAs besitzen, vergleiche Tabelle 5-10, obwohl Nafion 115 Membranen höhere

## 5.6 Diskussion

Membranwiderstände als sPAEEN Membranen aufweisen, vergleiche Tabelle 4-2. Als Beispiel für sPAEEN MEAs sind in der Tabelle die MEA-Widerstände von HQ-sPAEEN 53 und von m-sPAEEN 57 MEAs dargestellt.

Tabelle 5-10: MEA-Widerstände von Nafion und sPAEEN basierten MEAs

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
Vorwiderstand [ $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]	210	260	230
Protonenwiderstand [ $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]	520	560	500

Durch eine schlechtere Kontaktierung der sPAEEN Membran mit den Nafion basierten GDEs, treten im Vergleich zu Nafion MEAs höhere Widerstände der Kontaktzone auf. Um den Einfluss der Kontaktzone auf die MEA-Widerstände zu reduzieren wurde untersucht, ob ein Membranverbund aus einer dünnen Nafion Membran, die zu einem guten Kontakt zur Katalysatorschicht führt, und einer sPAEEN Membran, die zu geringen Wasser- beziehungsweise Methanolpermeationsraten führt, möglich ist. Ziel eines solchen Membranverbunds ist, eine DMFC Zelle mit hoher elektrochemischer Leistung und geringen Wasser- beziehungsweise Methanolpermeationsraten zu betreiben. Bei dem untersuchten Membranverbund hat die Nafion Membran die Aufgabe einen guten Kontakt zwischen Membran und Katalysatorschicht zu garantieren. Aus diesem Grund kann eine dünnere Membran als beim konventionellen Aufbau verwendet werden, da die Methanolpermeation durch die sPAEEN Membran limitiert wird. Daher werden Nafion 1135 Membranen anstelle von Nafion 115 verwendet. Der Membranverbund aus Nafion 1135 und sPAEEN Membran besitzt eine durchschnittliche Gesamtdicke von 130  $\mu\text{m}$ . Dies ist vergleichbar mit der Standard Membran Nafion 115, die eine durchschnittliche Dicke von 127  $\mu\text{m}$  aufweist.

Auf der Kathodenseite kam eine Nafion 1135 Membran mit einer Dicke von 90  $\mu\text{m}$  zum Einsatz, während sich auf der Anodenseite der MEA eine sPAEEN Membran befand. Es wurden zudem Messungen durchgeführt, bei der sich die sPAEEN Membran auf der Kathodenseite und die Nafion Membran auf der Anodenseite des Membranverbunds befand. Obwohl der Vor- und Protonenwiderstand der unterschiedlichen Membranverbünde vergleichbar war, war die Zellspannung des Membranverbunds mit der sPAEEN Membran auf der Anodenseite bei  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  10-20 mV höher als die Zellspannung des Membranverbunds mit der sPAEEN Membran auf der Kathodenseite. Dies konnte auf eine 5-10 % geringere Methanolpermeation zurückgeführt werden. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit nur die Nutzung von Membranverbünden mit sPAEEN Membranen auf der Anodenseite der DMFC analysiert. In den Untersuchungen der Membranverbünde zeigte sich, dass diese eine sehr vielversprechende Möglichkeit sind, den Zellwirkungsgrad gegenüber einer Nafion 115 basierten MEA zu steigern. Die Ergebnisse hinsichtlich Zellspannung, Wasser- und Methanolpermeation werden daher in Kapitel 6.4 ausführlich dargestellt.

## 5.6 Diskussion

In diesem Kapitel wurden unterschiedliche Verfahren, die CCM-Methode, das Heißpressen der Komponenten und das Verwenden von gelöstem Polymer als Haftvermittler, zur Assemblierung von sPAEEN Membranen mit Nafion basierten GDEs untersucht. In den Untersuchungen wurde gezeigt, dass sich eine druckbeaufschlagte Assemblierung bei einer



Temperatur von 30 °C am besten zur Herstellung von sPAEEN basierten MEAs eignet. Diese Methode führt zu einer Reduktion der Vor- und Protonenwiderstände der MEAs und somit zu einer Erhöhung der Zellspannung. Mit diesem Verfahren konnten die höchsten Zellspannungen,  $U = 470 \text{ mV}$  bei  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  erreicht werden. Ein solcher Pressschritt ist daher geeignet, sPAEEN Membranen mit Nafion basierten Katalysatorschichten zu assemblieren. Höhere Presstemperaturen als 30 °C wirken sich negativ auf die MEA-Widerstände aus. Eine Erhöhung der Presstemperaturen führt bei sPAEEN MEAs zu einer Erhöhung der MEA-Widerstände und damit zu einer Verringerung der Zellspannung.

Die Nutzung von gelöstem sPAEEN Polymer als Haftvermittler zwischen der Membran und der Katalysatorschicht ist als Assemblierungsverfahren nachteilig. Während der Assemblierung löst sich die Katalysatorschicht von der GDE-Oberfläche und dringt in die GDL ein. Der eingedrungene Katalysator und das Ionomer stehen dadurch nicht mehr für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung. Eine Erhöhung der kinetischen Widerstände und der Protonenwiderstände sind die Folge und resultieren in einer Verringerung der Zellspannungen.

Die Herstellung von Nafion basierten CCMs konnte sowohl durch die Decaltechnik als auch durch die Direktbeschichtung erfolgreich durchgeführt werden, die CCMs weisen vergleichbare Zellspannungen wie GDE basierte MEAs auf. Im Gegensatz dazu führt die Decaltechnik bei sPAEEN basierten MEAs zu einer Reduktion der Zellspannung. Bei der Decaltechnik wird die Katalysatorschicht nur schlecht mit der Membran kontaktiert, höhere MEA-Widerstände sind die Folge. Zudem sind die kinetischen Widerstände der CCMs aufgrund von Fehlstellen in der Katalysatorschicht höher als die von GDE basierten MEAs. Diese höheren MEA-Widerstände reduzieren die Zellspannung. Im Gegensatz zu Nafion Membranen konnte bei sPAEEN Membranen keine erfolgreiche Direktbeschichtung der Membranen erreicht werden. Die Katalysatorschicht war nur unzureichend mit der Membran kontaktiert und wurde während des Zellbetriebs ausgewaschen. Aufgrund der auftretenden hohen kinetischen Widerstände und hohen Vor- und Protonenwiderstände konnten maximale Stromdichten von  $15 \text{ mA/cm}^2$  erreicht werden bevor die Zellspannung auf Null fiel.

Die Direktbeschichtung der sPAEEN und Nafion Membranen wurde durch einen Siebdruckprozess realisiert. Es wurde in diesem Kapitel nachgewiesen, dass der Siebdruckprozess zur Herstellung von Katalysatorschichten für die DMFC geeignet ist. Resultierende GDEs, die mit dem Siebdruck hergestellt wurden, weisen vergleichbare Zellspannungen wie GDEs auf, die auf dem Rakelprozess basieren. Es wurde in diesem Kapitel gezeigt, welche Einflüsse unterschiedliche Herstellparameter auf die gedruckten Katalysatorschichten besitzen. Während eine Veränderung der Flutgeschwindigkeit und des Rakeldrucks zu keiner Veränderung der hergestellten Katalysatorschichten führt, wird durch eine Veränderung der Druckgeschwindigkeit die Schichtdicke und somit die Edelmetallbelegung der Katalysatorschichten verändert. Dabei führt eine Erhöhung der Druckgeschwindigkeit zu einer Reduktion der Edelmetallbelegung. Es wurde in diesem Kapitel zudem beleuchtet, dass die Verwendung einer 1-Propanol und 2-Propanol basierten Katalysatordispersionen nicht für den Siebdruckprozess geeignet ist, da diese Dispersionen eine sehr große Viskositätsänderung aufgrund der Verdunstung der Lösungsmittel aufweisen. Daher wurde eine Dispersion, die auf dem Lösungsmittel 1-Hexanol basiert, entwickelt. Diese weist eine 90 % geringere Viskositätsänderung als die 1-Propanol/

## 5.6 Diskussion

---

2-Propanol basierte Dispersion auf und ist daher für Beschichtungsverfahren mit hohen Prozessdauern wie dem Siebdruck geeignet. Die Nutzung dieser 1-Hexanol basierten Dispersionen anstelle von 1-Propanol/ 2-Propanol basierten Dispersionen führt zu keinen Nachteilen hinsichtlich der elektrochemischen Leistung der Katalysatorschichten.



## 6 MEA-Charakterisierung

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass das geeignetste Assemblierungsverfahren einer einzelnen sPAEEN Membran mit Nafion basierten GDEs ein Pressvorgang bei 30 °C ist. Der Einsatz solch assemblierter MEAs in einer DMFC wird in diesem Kapitel näher untersucht. Es wird analysiert, ob der Einsatz der sPAEEN Membranen anstelle von Nafion 115 Membranen zu einer Veränderung der Zellspannung, der Wasserpermeation und der Methanolpermeation führt. Zudem wird betrachtet, welchen Einfluss eine solche Veränderung auf den Betrieb eines DMFC Systems hat. In diesem Kapitel wird außerdem die Nutzung eines Membranverbunds, bestehend aus sPAEEN und Nafion 1135 Membranen, analysiert. Dieser soll die unterschiedlichen Membraneigenschaften der sPAEEN und Nafion Membranen ausnutzen und somit zu hohen Zellspannungen bei einer geringen Methanol- und Wasserpermeation führen. Des Weiteren wird das Langzeitverhalten von Nafion und sPAEEN basierten MEAs untersucht, um Aufschluss über mögliche Degradationseffekte der Membranen während des DMFC Betriebs zu erhalten. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden teilweise in [81] veröffentlicht.

### 6.1 Einfluss der Membrandicke auf das Permeationsverhalten von Membranen

Um hohe Membranwiderstände zu vermeiden werden die sPAEEN Membranen mit einer geringen Dicke hergestellt, vergleiche Tabelle 4-2. Die untersuchten sPAEEN Membranen weisen deshalb eine durchschnittliche Membrandicke von nur 40 µm auf. Es wurden jedoch, aus Gründen der Vergleichbarkeit, auch sPAEEN Membranen gefertigt, die eine Dicke von ~125 µm aufweisen und somit eine vergleichbare Dicke wie Nafion 115 Membranen besitzen. Die elektrochemische Charakterisierung der MEAs, die auf diesen dicken sPAEEN Membranen basieren, ergab jedoch, dass die Zellspannung sehr gering ist. Bei einer 1 M Methanollösung, einer Zelltemperatur von 70 °C und einem Kathodenvolumenstrom von 30 ml/(min\*cm<sup>2</sup>) lag die Zellspannung einer HQ-sPAEEN 56 basierten MEA bei  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  nur bei circa 170 mV. Eine HQ-sPAEEN 53 basierte MEA zeigte keine messbare Zellspannung. Die Nutzung 125 µm dicker HQ-sPAEEN Membranen in einer DMFC wird daher als nicht sinnvoll eingestuft. Weitere Membrandicken können hinsichtlich ihrer Tauglichkeit nicht untersucht werden, da der Projektpartner aufgrund technischer Probleme keine weiteren Membrandicken zur Verfügung stellen konnte. Auch wurden keine m-sPAEEN Membranen in unterschiedlicher Dicke zur Verfügung gestellt, so dass die Eignung von m-sPAEEN Membranen für eine DMFC nur an einer 40 µm dicken Membran überprüft werden konnte.

Für eine zukünftige Weiterentwicklung der sPAEEN Membranen wird allerdings der Einfluss der Membrandicke auf die Methanol- beziehungsweise Wasserpermeation untersucht, vergleiche Kapitel 2.3. Da nur zwei Membrandicken der HQ-sPAEEN Membranen zur Verfügung stehen, werden, um einen weiteren Messpunkt zu erhalten, zwei Membranen mit einer Dicke von 40 µm zusammengelegt. Die Untersuchung des Einflusses der Membrandicke auf die Methanol- und Wasserpermeation von Nafion Membranen kann an kommerziell erhältlichen Membranen mit unterschiedlicher Dicke durchgeführt werden. Es wurden die Nafion Membranen 112, 1135, 115, 117 im Betrieb untersucht. Sämtliche Membranen wurden mit GDEs zu MEAs verpresst und in die Testanlage eingebaut. Die

Messungen der Methanolpermeation werden stromlos durchgeführt um eine mögliche Beeinflussung des Messsignals durch permeierendes  $\text{CO}_2$  zu vermeiden. In Abbildung 6-1 ist der Einfluss der Membrandicke auf die Methanolpermeation von Nafion und HQ-sPAEEN basierten MEAs aufgetragen. Während der Messungen werden die Zelltemperatur, die Methanolkonzentration und der Kathodenvolumenstrom konstant gehalten, um eine Beeinflussung der Ergebnisse durch die Betriebsbedingungen ausschließen zu können.

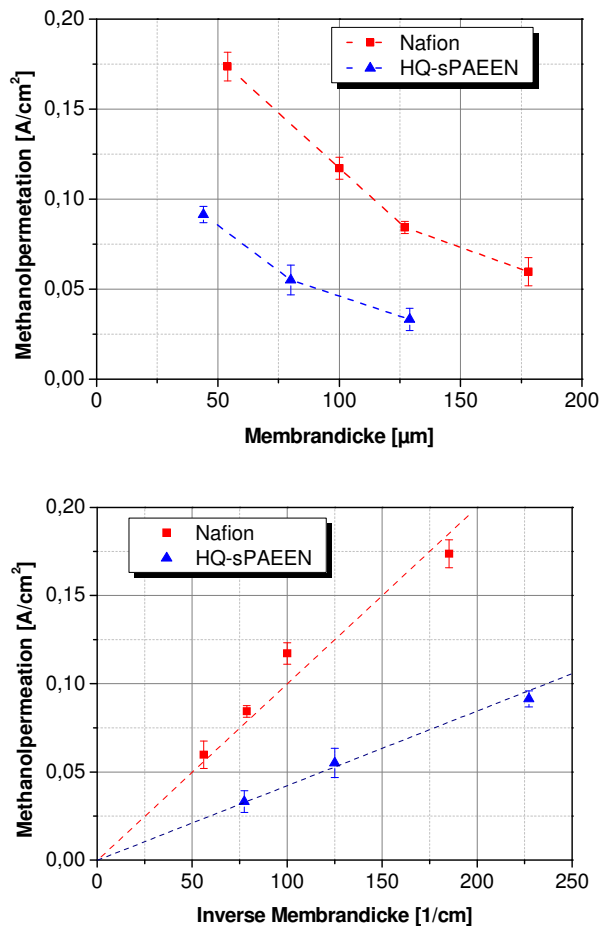


Abbildung 6-1: Dickenbezogene Methanolpermeation von Nafion und sPAEEN Membranen  
 Betriebsbedingungen:  $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $j = 0\text{ mA}/\text{cm}^2$ , Kathodenvolumenstrom =  $10\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ ,  
 Anodenvolumenstrom =  $0,22\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Abbildung 6-1 verdeutlicht, dass die Methanolpermeation der Nafion und HQ sPAEEN MEAs mit zunehmender Membrandicke abnimmt. Die Methanolpermeation ist bei beiden Membrantypen proportional zu der inversen Membrandicke. Die Abnahme der Permeation der Nafion MEA gegenüber der inversen Membrandicke kann mit [Formel 6-1] und die Abnahme der HQ-sPAEEN MEA mit [Formel 6-2] beschrieben werden.

## 6.1 Einfluss der Membrandicke auf das Permeationsverhalten von Membranen

Nafion 
$$J_{MeOH} = 10,0 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{A}{cm} \right] \cdot \frac{1}{d} \quad [\text{Formel 6-1}]$$

HQ-sPAEEN 
$$J_{MeOH} = 4,1 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{A}{cm} \right] \cdot \frac{1}{d} \quad [\text{Formel 6-2}]$$

Die Formeln und die Abbildungen verdeutlichen, dass die Methanolpermeation durch eine Nafion Membran in stärkerem Maße von der Dicke der Membran abhängt als die Methanolpermeation der HQ-sPAEEN basierten MEAs. Die Verringerung der Membrandicke führt bei Nafion Membranen zu einem stärkeren Anstieg der Methanolpermeation gegenüber einer sPAEEN Membran. Der Unterschied der Methanolpermeation zwischen den Membranen ist vor allem im Bereich geringer Membrandicken sehr hoch. Daher sind HQ-sPAEEN Membranen im Bereich dünner Membranen gegenüber Nafion Membranen vorteilhaft. Da bei beiden Membrantypen die Methanolpermeation von der Membrandicke abhängig ist, ist die Untersuchung der dickenspezifischen Methanolpermeation der Membranen sinnvoll, um diese zu charakterisieren.

Zudem wird überprüft, ob die Dicke einer Membran nicht nur Einfluss auf die Methanolpermeation sondern auch auf die Wasserpermeation einer Membran hat. Aus diesem Grund wird die Wasserpermeation von Membranen mit verschiedenen Dicken ermittelt, vergleiche Abbildung 6-2. Die Wasserpermeation wurde bei einer Stromdichte von  $100 \text{ mA/cm}^2$  untersucht, um sowohl die Wasserdiffusion als auch den Dargeffekt berücksichtigen zu können. Um einen Einfluss von Wassersättigung auf die Messergebnisse ausschließen zu können, wurden die Untersuchungen mit einem Kathodenvolumenstrom =  $30 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$  betrieben. Bei diesem Luftvolumenstrom kann die Luft eine maximale Wassermenge von  $0,65 \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$  transportieren. Somit liegen alle Messpunkte in Abbildung 6-2 im Bereich der ungesättigten Luft.

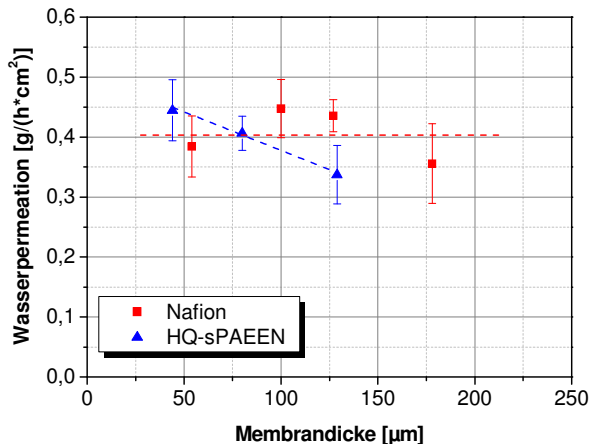


Abbildung 6-2: Dickenbezogene Wasserpermeation von Nafion

Betriebsbedingungen:  $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $j = 0,1 \text{ mA/cm}^2$ , Kathodenvolumenstrom =  $30 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,  
Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Abbildung 6-2 verdeutlicht, dass die Wasserpermeation einer Nafion basierten MEA nicht von der Membrandicke beeinflusst wird. Die gemessenen Werte der Wasserpermeation der  $50 \text{ } \mu\text{m}$  -  $200 \text{ } \mu\text{m}$  dicken Membranen sind, unter Berücksichtigung der Standardabweichung,

vergleichbar. Durch eine Veränderung der Membrandicke kann die Wasserpermeation durch eine Nafion Membran demzufolge nicht signifikant beeinflusst werden. Dies entspricht den in [86] dargestellten Ergebnissen. Abbildung 6-2 zeigt, dass die Wasserpermeation einer HQ-sPAEEN basierten MEA mit zunehmender Membrandicke abnimmt. Jedoch liegen die Unterschiede der Messergebnisse im Bereich der Standardabweichung. Eine direkte Korrelation zwischen Membrandicke und Wasserpermeation ist nicht gesichert. Da bei beiden Membrantypen keine eindeutige Abhängigkeit der Wasserpermeation von der Membrandicke erkannt werden kann, ist eine Einführung eines dickenbezogenen Permeationsfaktors für Nafion und sPAEEN Membranen nicht aussagekräftig.

### 6.2 Charakterisierung des Betriebsverhaltens von sPAEEN Membranen

Es wird untersucht, ob die momentan als Standard verwendete Nafion 115 Membran durch eine alternative Membran ersetzt werden kann. Als Alternative werden zwei unterschiedliche sPAEEN-Strukturen mit jeweils drei unterschiedlichen Sulfonierungsgraden verwendet. Die unterschiedlichen Membranen wurden bereits in Kapitel 4 vorgestellt. Um zu ermitteln bei welchen Sulfonierungsgraden die Membranstrukturen das für die DMFC Anwendung beste Verhalten erbringen, wurden die Membranen hinsichtlich ihrer Zellspannung, ihrer Wasser- und ihrer Methanolpermeation untersucht. Die sPAEEN Membranen, die sich am besten für den Einsatz in einer DMFC eignen, werden anschließend in weiteren Tests mit Nafion 115 Membranen verglichen. In einem ersten Charakterisierungsschritt wurden die U-j-Kennlinien der unterschiedlichen sPAEEN Membranen ermittelt, siehe Abbildung 6-3.

Abbildung 6-3 zeigt die charakteristischen U-j-Kennlinien der HQ-sPAEEN und m-sPAEEN basierten MEAs. Sämtliche MEAs weisen vergleichbare Spannungen auf, die Graphen liegen im Bereich der Standardabweichung übereinander. Die Zellspannungen der MEAs sind trotz der unterschiedlichen Membranwiderstände gleich, vergleiche Tabelle 4-2. Die Verwendung hochsulfonierter Membranen führt demzufolge zu keiner Steigerung der Zellspannung im Vergleich zu geringen Sulfonierungsgraden.

## 6.2 Charakterisierung des Betriebsverhaltens von sPAEEN Membranen

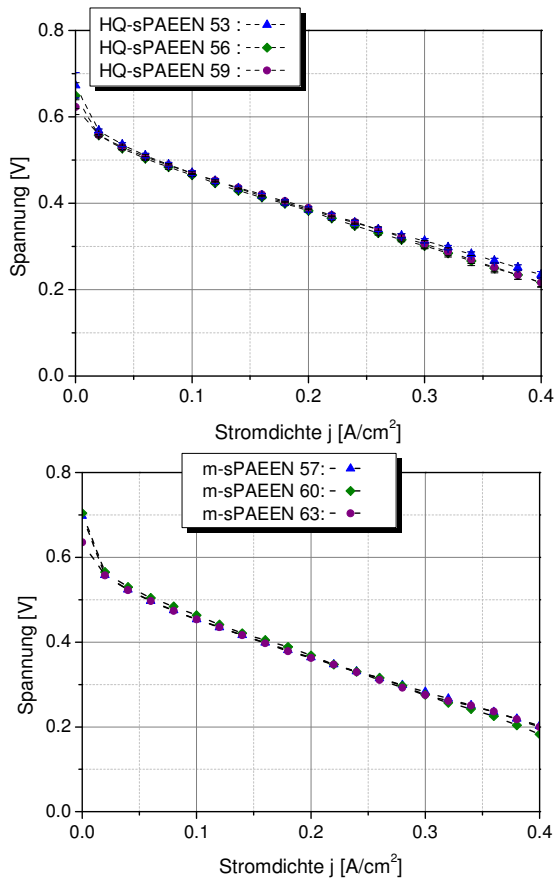


Abbildung 6-3: U-j-Kennlinien von sPAEEN MEAs

Betriebsbedingungen:  $T = 70\text{ °C}$ , Kathodenvolumenstrom =  $36,5\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ ,  
Anodenvolumenstrom =  $0,22\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Trotz unterschiedlicher Membranwiderstände zeigen die HQ-sPAEEN und m-sPAEEN basierten MEAs eine vergleichbare U-j-Charakteristik. Es wird daher untersucht, ob die Membranwiderstände beziehungsweise Protonenleitfähigkeiten der Membranen überhaupt Einfluss auf die MEA-Vorwiderstände beziehungsweise auf die Protonenwiderstände der GDEs besitzen. Zu diesem Zweck werden Impedanzmessungen der MEAs durchgeführt, vergleiche Abbildung 6-4.



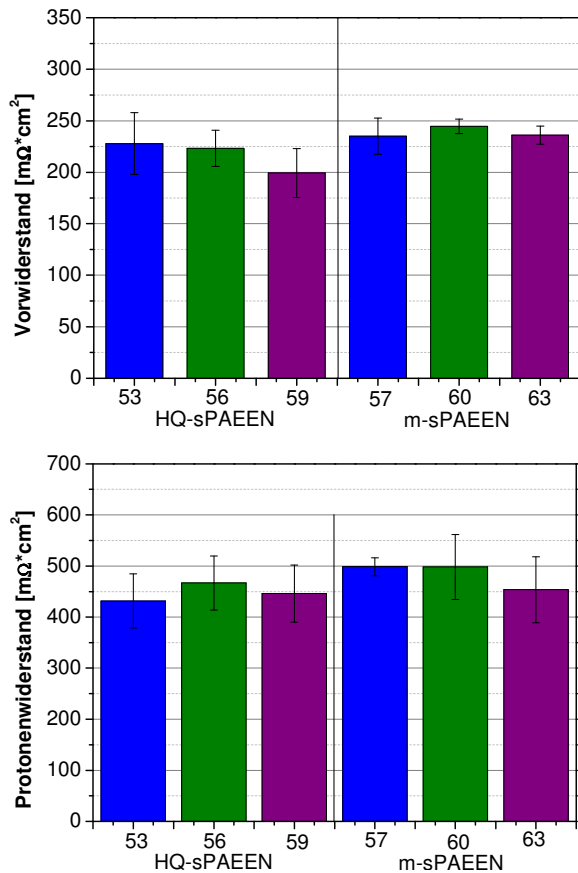


Abbildung 6-4: Impedanzmessung von sPAEEN basierten MEAs

Betriebsbedingungen:  $T = 70^\circ \text{C}$ , Kathodenvolumenstrom =  $11 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,

Anodenvolumenstrom =  $0,066 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Die Abbildung verdeutlicht, dass die Vorwiderstände der HQ-sPAEEN und m-sPAEEN basierten MEAs im Bereich der Standardabweichung vergleichbar sind. Obwohl die Membranwiderstände in Tabelle 4-2 Unterschiede von bis zu 30 % aufweisen, unterscheiden sich die ermittelten MEA-Vorwiderstände um maximal 10 %. Diese geringen Unterschiede sind auf den geringen Anteil des Membranwiderstands am MEA-Vorwiderstand zurück zu führen. Dieser beläuft sich auf rund 20 % des Gesamtwiderstands. Der MEA-Vorwiderstand wird außerdem durch die Kontaktzone zwischen Membran und Katalysatorschicht beeinflusst. Dieser Einfluss ist größer als der der Membran selbst. Daher führen große Änderungen des Membranwiderstands nur zu kleinen Änderungen des MEA-Widerstands und somit zu einem geringen Einfluss auf die Zellspannung einer MEA. Abbildung 6-4 zeigt ebenfalls, dass der Protonenwiderstand der untersuchten MEAs im Bereich der Standardabweichung vergleichbar ist. Der Sulfonierungsgrad der Membran beeinflusst den Protonenwiderstand nicht. Dieser wird nur von der Protonenleitung innerhalb der GDE und vom Übergang der Protonen in die Katalysatorschicht beeinflusst und ist vom Sulfonierungsgrad unabhängig.

## 6.2 Charakterisierung des Betriebsverhaltens von sPAEEN Membranen

In weiteren Versuchen wird untersucht, ob der Sulfonierungsgrad der sPAEEN Membranen Einfluss auf die Zellspannung einer MEA besitzt, sofern eine Stromdichte für 30 Minuten eingestellt wird. Unter diesen Bedingungen wird die Zellspannung neben den MEA-Eigenschaften, wie Vorwiderstand und Protonenwiderstand, durch die Methanolpermeation und die Wasserpermeation beeinflusst. Die Zellspannung der sPAEEN basierten MEAs wird bei einer konstanten Stromdichte von  $j = 0,1 \text{ A/cm}^2$  bei unterschiedlichen Zelltemperaturen und einem Luftvolumenstrom von  $30 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$  ermittelt, vergleiche Abbildung 6-5. Durch die hohe Durchströmung wird vermieden, dass sich das System im Bereich gesättigter Luft befindet und durch Ansammlung von flüssigem Wasser die Messung verfälscht wird. Das System wird bei der eingestellten Stromdichte und dem vorliegenden Luftvolumenstrom mit einem  $\lambda_{\text{Luft}} = 16$  betrieben. Ein Einfluss der Reaktandenversorgung auf die Zellspannung ist somit nicht zu erwarten.

Abbildung 6-5 zeigt, dass die Zellspannung der HQ-sPAEEN und m-sPAEEN MEAs mit zunehmender Temperatur ansteigt. In einer DMFC nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen bei steigender Zelltemperatur zu, wodurch die Aktivierungsüberspannungen in der Zelle abnehmen. Der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit und somit die Abnahme der Aktivierungsüberspannungen kann gemäß Arrhenius exponentiell beschrieben werden. Gleichzeitig steigt jedoch der Wasserdampfpartialdruck auf der Kathodenseite exponentiell an, wodurch der Partialdruck des Sauerstoffs abnimmt. Gemäß der Nernst-Gleichung, [Formel 2-5], führt dies zu einer Abnahme der Zellspannung. Da sich diese Effekte überlagern, ist es nicht möglich, eine allgemeingültige Aussage über den Verlauf der Zellspannung bei steigender Temperatur zu treffen. Im betrachteten Bereich von 60 bis 80 °C lassen sich die Punkte über eine lineare Funktion nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate mit hoher Genauigkeit ( $R^2 = 99,7 \%$ , Standardschätzfehler = 1,5 mV) annähern, vergleiche [Formel 6-3] und Tabelle 6-1. Zur Analyse des Einflusses des Sulfonierungsgrads auf die Zellspannung werden die Fit Parameter in Tabelle 6-1 miteinander verglichen.

$$U [\text{V}] = a \cdot T [^\circ\text{C}] + b [\text{V}] \quad [\text{Formel 6-3}]$$

Tabelle 6-1: Fitparameter der Abhängigkeit der Zellspannung von der Zelltemperatur von sPAEEN Membranen

	HQ-53	HQ-56	HQ-59	m-57	m-60	m-63
Steigung a [mV/ °C]	3,0	4,7	3,1	2,5	2,6	4,8
b [V]	0,22	0,12	0,26	0,29	0,30	0,11

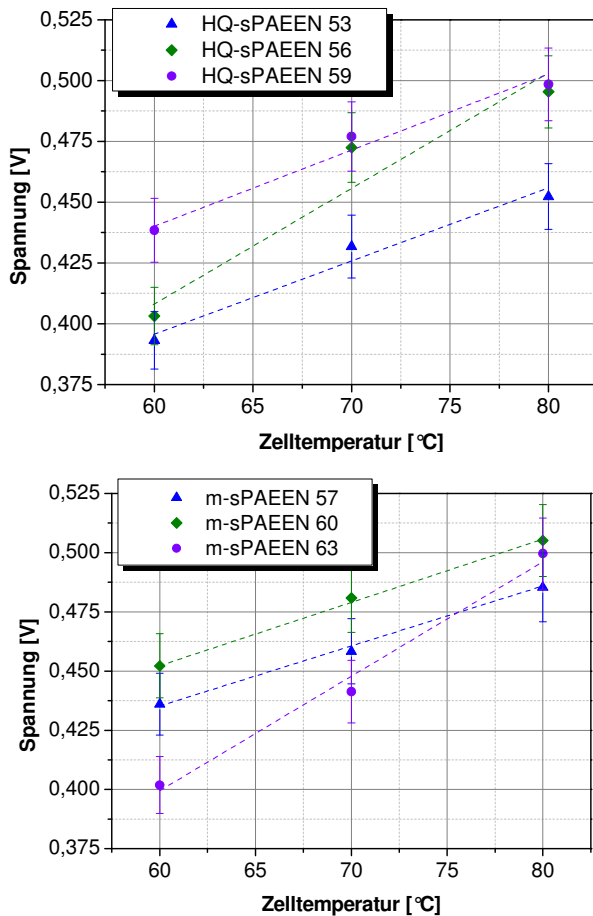


Abbildung 6-5: Zellspannungen von MEAs basierend auf sPAEEN Membranen  
 Betriebsbedingungen:  $j = 0,1 \text{ mA/cm}^2$ , Kathodenvolumenstrom =  $30 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,  
 Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Abbildung 6-5 und Tabelle 6-1 zeigen, dass der Sulfonierungsgrad der HQ-sPAEEN Membranen keinen eindeutigen Einfluss auf die Zellspannungs-Temperatur-Abhängigkeit der MEAs besitzt. Während die Spannungssteigerungen der HQ-sPAEEN 53 und der HQ-sPAEEN 59 basierten MEAs vergleichbar sind, ist der Anstieg der HQ-sPAEEN 56 basierten MEA größer. Die Abbildung zeigt jedoch, dass der Sulfonierungsgrad die durchschnittlichen Zellspannungswerte der MEAs im Bereich der untersuchten Zelltemperaturen beeinflusst. Im Bereich der untersuchten Zelltemperaturen weisen höher sulfonierten HQ-sPAEEN Membranen höhere Zellspannungen als niedrig sulfonierte Membranen auf. Durch Erhöhung des Sulfonierungsgrads kann bei HQ-sPAEEN Membranen demzufolge ein Anstieg der Zellspannung erreicht werden.

Bei m-sPAEEN basierten MEAs ist hingegen kein eindeutiger Einfluss des Sulfonierungsgrads auf die Zellspannung der MEAs zu erkennen. Sowohl der Anstieg der Zellspannung als auch die absoluten Spannungswerte zeigen keine Abhängigkeit vom

## 6.2 Charakterisierung des Betriebsverhaltens von sPAEEN Membranen

---

Sulfonierungsgrad. Eine Steigerung des Sulfonierungsgrads von m-sPAEEN Membranen führt daher nicht automatisch zu einer Erhöhung der Zellspannung.

Der unterschiedliche Einfluss des Sulfonierungsgrads auf die Zellspannung von HQ-sPAEEN und m-sPAEEN Membranen ist darauf zurück zu führen, dass die Auswirkungen der Membrandicke auf die Protonenleitung unterschiedlich sind. Die Membrandicke der sPAEEN Membranen ist sehr inhomogen. So besitzen die sPAEEN Membranen eine durchschnittliche Dicke von 40  $\mu\text{m}$ , Abweichungen von 10  $\mu\text{m}$  treten jedoch selbst in kleinen Flächen, das heißt 4,2x4,2  $\text{cm}^2$ , auf. Die starken Abweichungen in der Membrandicke beeinflussen die Protonenleitung in der Membran. Es entstehen lokale Gradienten, da sich die Protonen entlang der Pfade des geringsten Protonenwiderstands bewegen. Je höher die spezifische Protonenleitfähigkeit der Membran ist, desto homogener wird die Protonenleitung in der Membran. Je inhomogener die Protonenverteilung ist, desto inhomogener wird auch die Stromdichteverteilung und zusätzliche Zellspannungsverluste treten auf. Da höher sulfonierte HQ-sPAEEN Membranen eine höhere Protonenleitfähigkeit als niedrig sulfonierte HQ-sPAEEN Membranen aufweisen wirkt sich bei diesen Membranen die Dickenvariation weniger stark aus. Die Zellspannungsverluste sind geringer. Sämtliche m-sPAEEN Membranen weisen eine vergleichbare Protonenleitfähigkeit auf, vergleiche Abbildung 4-1. Daher wirkt sich eine Dickenänderung der Membran bei sämtlichen m-sPAEEN Membranen gleich auf die Protonenleitung und somit auf die Stromdichteverteilung aus. Aus diesem Grund ist in Abbildung 6-5 kein Einfluss des Sulfonierungsgrads auf die Zellspannung von m-sPAEEN MEAs zu erkennen.

Um zu ermitteln, ob die Zellspannungen der MEAs in Tabelle 6-1 zusätzlich durch Wassereffekte beeinflusst werden, wird untersucht, ob sich der Sulfonierungsgrad einer sPAEEN Membran auf deren Wasserpermeation auswirkt. Daher wird die Wassermenge, die bei unterschiedlichen Zelltemperaturen durch die sPAEEN basierten MEAs permeiert, gemessen, vergleiche Abbildung 6-6. Die Messung wird bei einem Stromfluss von  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  durchgeführt, da es sich bei dieser Stromdichte um einen typischen Betriebspunkt eines DMFC Systems. Die Strich-Punkt-Linie in Abbildung 6-6 beschreibt die Menge Wasser, die die Luft bei diesen Bedingungen maximal aufnehmen kann. Punkte unterhalb der Linie liegen im Bereich der ungesättigten Luft, der Bereich über der Linie ist gesättigt. Der Sättigungsdampfdruck des Wassers in Luft  $p_{\text{sw}}$  nimmt exponentiell zu, vergleiche [Formel 6-4]. Daher nimmt auch die Menge Wasser, die die Luft maximal aufnehmen kann exponentiell zu.

$$p_{\text{sw}} = A_p \cdot e^{\frac{m \cdot T}{T_n + T}} \quad [\text{Formel 6-4}]$$

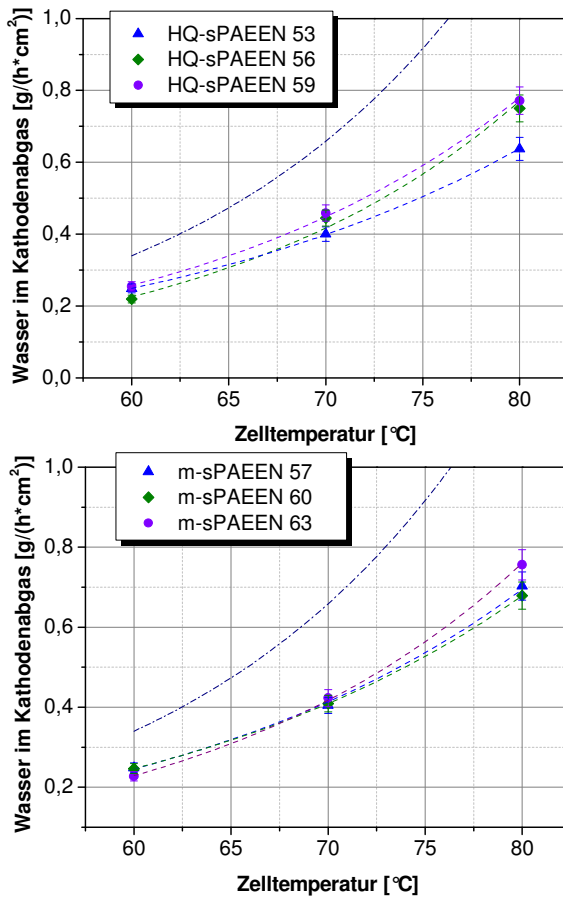


Abbildung 6-6: Einfluss der Temperatur auf die Wasserpermeation durch sPAEEN basierte MEAs

Betriebsbedingungen:  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ , Kathodenvolumenstrom =  $30 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Abbildung 6-6 verdeutlicht, dass die Wasserpermeation der untersuchten MEAs mit zunehmender Zelltemperatur ansteigt. Da der Sättigungsdampfdruck mit zunehmender Temperatur exponentiell ansteigt, wird auch die Zunahme der Wasserpermeation bei steigender Zelltemperatur durch eine Exponentialfunktion angenähert ( $R^2 = 98,5 \%$ ), vergleiche [Formel 6-5] und Tabelle 6-2.

$$\dot{m}_{\text{Wasser,permeiert}} = A_1 \cdot e^{\frac{T}{x_1}} \quad [\text{Formel 6-5}]$$

## 6.2 Charakterisierung des Betriebsverhaltens von sPAEEN Membranen

Tabelle 6-2: Fitparameter der Abhängigkeit der Wasserpermeation von der Zelltemperatur von sPAEEN Membranen

	HQ-53	HQ-56	HQ-59	m-57	m-60	m-63
$A_1$ [mg/(h*cm <sup>2</sup> )]	14,7	5,65	9,22	10,9	11,8	6,22
$x_1$ [°C]	21,2	16,27	18,1	19,3	19,8	16,6

Abbildung 6-6 zeigt, dass die niedrig sulfonierten HQ-sPAEEN 53 MEAs die geringste Abhängigkeit der Wasserpermeation von der Zelltemperatur im Vergleich zu den anderen HQ-sPAEEN Membranen aufweisen. Den stärksten Anstieg der Wasserpermeation mit ansteigender Zelltemperatur weisen die mittel sulfonierten HQ-sPAEEN 56 MEAs auf. Somit ist bei HQ-sPAEEN basierten MEAs kein klarer Einfluss des Sulfonierungsgrads auf die Abhängigkeit der Wasserpermeation von der Zelltemperatur zu erkennen. Die Abbildung verdeutlicht zudem, dass die absolute Menge Wasser im Kathodenabgas im Bereich der Zelltemperaturen 60 °C-70 °C bei allen HQ-sPAEEN basierten MEAs vergleichbar ist. Bei höheren Zelltemperaturen weist jedoch die niedrig sulfonierte Membran HQ-sPAEEN 53 eine niedrigere Wasserpermeation als die übrigen Membranen auf. Zur Reduktion der Wasserpermeation durch eine MEA sind daher niedrig sulfonierte HQ-sPAEEN Membranen geeigneter als hochsulfonierte Membranen.

Die Graphen der m-sPAEEN basierten MEAs zeigen, dass der Einfluss des Sulfonierungsgrads auf die Wasserpermeation bei den m-sPAEEN Membranen sehr gering ist. So sind sowohl die Zunahme der Wasserpermeation bei steigender Zelltemperatur als auch die absolut ermittelten Werte der Wasserpermeation im Bereich der Standardabweichung gleich. Bei den m-sPAEEN Membranen besitzt der Sulfonierungsgrad der Membran einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Wasserpermeation.

Abbildung 6-6 verdeutlicht außerdem, dass sämtliche Punkte der Wasserpermeation der sPAEEN basierten MEAs im Bereich der ungesättigten Luft liegen. Somit tritt kein flüssiges Wasser auf der Kathodenseite auf. Ein signifikanter Einfluss der Wasserpermeation auf die Zellspannung der MEAs ist nicht zu erwarten.

Neben der Wasserpermeation wurden die sPAEEN basierten MEAs hinsichtlich ihrer Methanolpermeation untersucht. Dabei wurde die Methanolpermeation der MEAs bei unterschiedlichen Zelltemperaturen und konstanter Reaktandenversorgung gemessen, vergleiche Abbildung 6-7 und Tabelle 6-3. Anhand des gemittelten Verlaufs der Methanolpermeation gegenüber der Temperatur wird der Einfluss des Sulfonierungsgrads auf die Methanolpermeation von sPAEEN basierten MEAs verdeutlicht.

Tabelle 6-3: Fitparameter der Abhängigkeit der Methanolpermeation von der Zelltemperatur von sPAEEN Membranen

	HQ-53	HQ-56	HQ-59	m-57	m-60	m-63
$A_1$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	7,6	12,4	11,4	17,4	11,9	20,5
$T_1$ [°C]	31,0	35,3	32,5	41,7	35,8	40,7

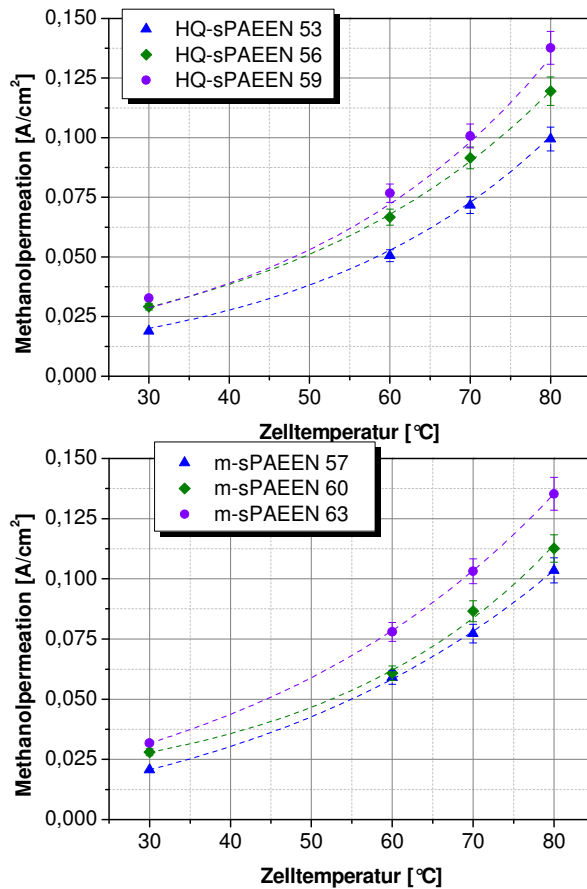


Abbildung 6-7: Einfluss der Temperatur auf die Methanolpermeation der sPAEEN basierten MEAs

Betriebsbedingungen:  $j = 0 \text{ mA/cm}^2$ , Kathodenvolumenstrom =  $10 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,  
 Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Die Abbildung zeigt, dass die Methanolpermeation sämtlicher untersuchter MEAs mit steigender Zelltemperatur zunimmt. Dieser Anstieg ist nicht linear und wird daher mittels einer Exponentialgleichung angenähert ( $R^2 = 99,5 \%$ ), vergleiche [Formel 6-6]. Der Effekt des Anstiegs der Methanolpermeation wurde bereits in Literaturangaben beschrieben, vergleiche Kapitel 2.3.2. Bei zunehmender Zelltemperatur tritt eine Vergrößerung der Poren in der Membran auf. Dadurch steigt sowohl die Methanoldiffusion als auch der Drageffekt durch die Membran.

$$j_{\text{MeOH-Permeation}} = A_1 \cdot e^{\frac{T}{T_1}} \quad [\text{Formel 6-6}]$$

Abbildung 6-7 verdeutlicht, dass hoch sulfonierte sPAEEN Membranen eine höhere Methanolpermeation als niedrig sulfonierte Membranen aufweisen. Sowohl bei den HQ-sPAEEN als auch bei den m-sPAEEN Membranen weisen die niedrig sulfonierten

### **6.3 Auswirkungen der sPAEEN MEAs auf den DMFC Systembetrieb**

---

Membranen, die HQ-sPAEEN 53 und die m-sPAEEN 57 Membran, die geringste Methanolpermeation auf. Demzufolge sind zur Reduktion der Methanolpermeation in einer DMFC bei Zelltemperaturen von 60 °C-80 °C sowohl bei den HQ-sPAEEN Membranen als auch bei den m-sPAEEN Membranen geringe Sulfonierungsgrade vorteilhaft.

Abbildung 6-7 und Tabelle 6-3 verdeutlichen zudem, dass selbst bei Zelltemperaturen von 30 °C Methanol durch die sPAEEN Membranen permeiert. Abhängig vom Sulfonierungsgrad weisen die MEAs Permeationsraten von 15-30 mA/cm<sup>2</sup> auf. Da die Methanolpermeation exponentiell von der Temperatur abhängt, ist eine Verringerung der Methanolpermeation durch eine weitere Temperatursenkung unter 30 °C nur eingeschränkt möglich. Eine vollständige Vermeidung der Methanolpermeation durch niedrige Zelltemperaturen über 0 °C ist demzufolge nicht erreichbar.

In diesem Abschnitt wurden die Zellspannung, die Wasserpermeation und die Methanolpermeation von MEAs, die auf sPAEEN Membranen mit unterschiedlichen Sulfonierungsgraden basieren, analysiert. Dabei zeigte die niedrigsulfonierte HQ-sPAEEN 53 Membran gegenüber den höher sulfonierten HQ-sPAEEN Membranen zwar die niedrigste Zellspannung jedoch auch die geringste Wasser- und Methanolpermeation. Da die sPAEEN Membranen mit dem Ziel der Verminderung der Methanolpermeation gegenüber einer Nafion 115 Membran bei ausreichender Zellspannung, das heißt  $U > 400$  mV bei  $j = 100$  mA/cm<sup>2</sup>, gefertigt wurden, wurde die HQ-sPAEEN 53 als HQ-sPAEEN Membran für die weitere Verwendung ausgewählt. Die m-sPAEEN 57 Membran zeigte in den Untersuchungen gegenüber den höher sulfonierten m-sPAEEN Membranen die geringste Wasser- und Methanolpermeation und eine vergleichbare Zellspannung. Daher wurde dieser m-sPAEEN Membrantyp für die weiteren Untersuchungen genutzt. Die Auswirkungen der Nutzung dieser zwei Membrantypen auf ein DMFC System werden im folgenden Abschnitt untersucht.

### **6.3 Auswirkungen der sPAEEN MEAs auf den DMFC Systembetrieb**

In dem vorherigen Abschnitt wurden die HQ-sPAEEN 53 und die m-sPAEEN 57 Membranen als vielversprechendste Alternativen zum Standardmaterial Nafion 115 identifiziert. Im Folgenden wird nun untersucht, ob die sPAEEN Membranen im DMFC Betrieb konkurrenzfähig zu einer Nafion 115 Membran sind. Daher werden die unterschiedlichen Membranen bei für den Systemeinsatz relevanten Betriebspunkten miteinander verglichen. In diesem Kapitel wird der Einfluss der Methanolkonzentration, der Temperatur, der Stromdichte und des Kathodenluftvolumenstroms auf die Betriebscharakteristik von Nafion 115 und sPAEEN basierten MEAs analysiert. Aus den ermittelten Kennwerten werden anschließend die Auswirkungen von sPAEEN Membranen anstelle von Nafion 115 Membranen auf ein DMFC System berechnet. Es werden der Einfluss der Methanolkonzentration, der Stromdichte und des Kathodenluftvolumenstroms bei einer Zelltemperatur von 60 °C untersucht. Diese Temperatur liegt nahe der DMFC-Systemtemperatur des Nafion 115 basierten Systems, dessen Betriebstemperatur 62 °C beträgt. Somit kann der Einfluss der Luft beziehungsweise Methanolkonzentration bei systemähnlichen Betriebsbedingungen verglichen werden. Sämtliche Messungen, die in diesem Kapitel erläutert werden, wurden mit jeweils drei identischen MEAs für jeden Membrantyp durchgeführt um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.



### 6.3.1 Einfluss der Methanolkonzentration auf die Betriebscharakteristik Nafion und sPAEEN basierter MEAs

In diesem Kapitel wird untersucht, inwiefern sich die Konzentration der Methanol-/Wasserlösung auf die Betriebscharakteristik von Nafion und sPAEEN basierten MEAs auswirkt. In einem ersten Schritt wird untersucht, welchen Einfluss die Methanolkonzentration auf die Zellspannung der unterschiedlichen MEAs besitzt, vergleiche Abbildung 6-8.

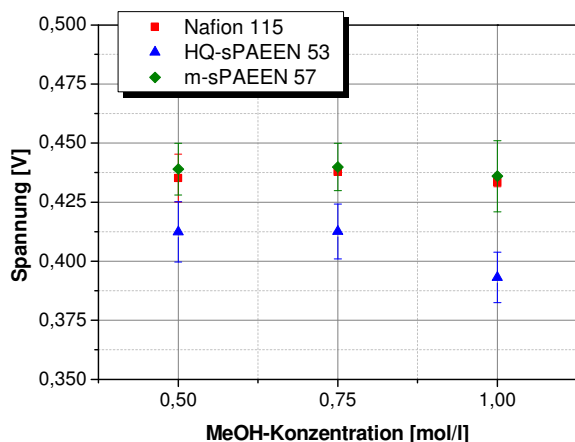


Abbildung 6-8: Einfluss der Methanolkonzentration auf die Spannung von Nafion und sPAEEN basierten MEAs

Betriebsbedingungen:  $T = 60\text{ °C}$ ,  $j = 100\text{ mA/cm}^2$ , Kathodenvolumenstrom =  $30\text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22\text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Umgebungsdruck

Die Zellspannung wird bei drei unterschiedlichen Methanolkonzentrationen, 0,5, 0,75 und 1,0 M ermittelt. Gemäß der Nernstgleichung, vergleiche [Formel 2-5], tritt durch die Reduktion der Methanolkonzentration von 1 M auf 0,75 M beziehungsweise 0,5 M eine Verringerung der Leerlaufspannung um 4 mV beziehungsweise 10 mV ein. Abbildung 6-8 zeigt jedoch, dass der Einfluss der Methanolkonzentration auf die Zellspannung der Nafion und m-sPAEEN 57 basierten MEAs nicht messbar ist. Die ermittelten Spannungswerte sind im Bereich der Standardabweichung konstant. Da die Standardabweichung bei 10 mV liegt, ist ein Einfluss der Nernstspannung nicht zu identifizieren. Selbst der Einfluss der Methanolkonzentration auf die Zellspannung von HQ-sPAEEN 53 basierten MEAs liegt im Bereich der Standardabweichung. Ein eindeutiger Einfluss der Methanolkonzentration auf die Zellspannung ist somit bei keiner der untersuchten MEAs zu erkennen. Abbildung 6-8 verdeutlicht, dass die Nutzung von m-sPAEEN 57 Membranen anstelle von Nafion 115 Membranen zu vergleichbaren Zellspannungen führt. Die Verwendung von HQ-sPAEEN 53 anstelle von Nafion 115 führt hingegen zu einer Reduktion der Zellspannung, was in niedrigeren Spannungswirkungsgraden der MEAs resultiert.

Es wird außerdem untersucht, ob sich eine Veränderung der Methanolkonzentration auf die Wasserpermeation durch eine MEA auswirkt. Daher wurde die Menge Wasser im Kathodenabgasstrom einer MEA in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration ermittelt, vergleiche Abbildung 6-9.

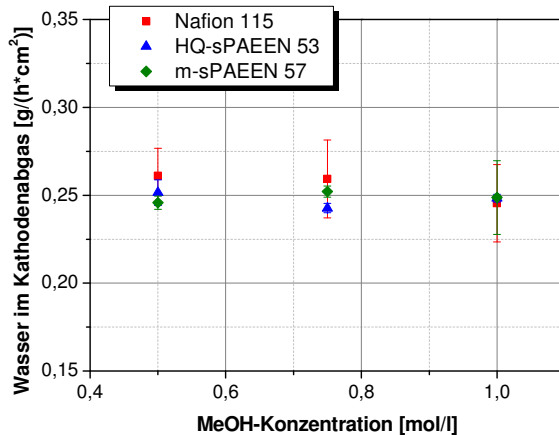


Abbildung 6-9: Einfluss der Methanolkonzentration auf die Wasserpermeation von Nafion und sPAEEN basierten MEAs

Betriebsbedingungen:  $T = 60\text{ °C}$ ,  $j = 100\text{ mA/cm}^2$ , Kathodenvolumenstrom =  $30\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ , Umgebungsdruck

Die Abbildung verdeutlicht, dass die Methanolkonzentration des Anodenvolumenstroms keinen sichtbaren Einfluss auf die Wasserpermeation der Nafion und sPAEEN basierten MEAs besitzt. Bei sämtlichen MEAs bleiben die Messwerte trotz variierender Methanolkonzentration im Rahmen der Abweichung konstant. Auch weisen die Nafion und sPAEEN basierten MEAs bei den gezeigten Betriebsbedingungen vergleichbare Wasserpermeationsraten auf. Ein Unterschied zwischen den Membranen ist nicht zu erkennen.

In Kapitel 2.3.2 wurde dargelegt, dass die Methanolpermeation durch eine MEA von der Methanolkonzentration im Anodenkreislauf abhängt. Daher wird untersucht, welchen Einfluss die Konzentrationen 0,5 M, 0,75 M und 1,0 M auf die Methanolpermeation von Nafion und sPAEEN basierten MEAs besitzen, vergleiche Abbildung 6-10 und Tabelle 6-4. Der Anstieg der Methanolpermeation mit steigender Methanolkonzentration konnte linear angenähert werden ( $R^2 = 99,8\%$ , Standardschätzfehler =  $0,3\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ ). Aus der Steigung wurde berechnet, bei welcher Methanolkonzentration die Methanolpermeation einer Nafion basierten MEA geringer ist als die Permeation einer sPAEEN basierten MEA.

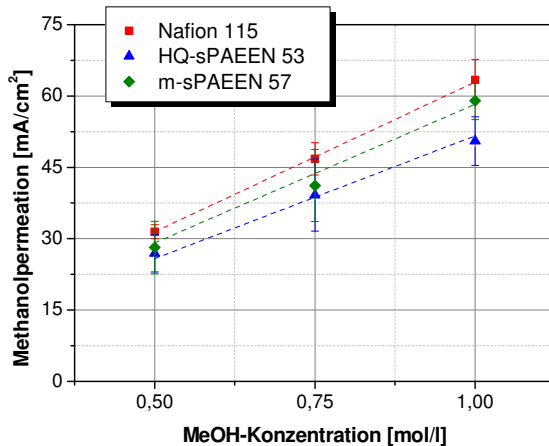


Abbildung 6-10: Einfluss der Methanolkonzentration auf die Methanolpermeation von Nafion und sPAEEN basierten MEAs

Betriebsbedingungen:  $T = 60\text{ °C}$ ,  $j = 100\text{ mA/cm}^2$ , Kathodenvolumenstrom =  $10\text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22\text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Umgebungsdruck

Tabelle 6-4: Fitparameter der Abhängigkeit der Methanolpermeation von der Methanolkonzentration bei Nafion und sPAEEN Membranen

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
Steigung a [ $\text{mA/cm}^2$ ]/ ( $\text{mol/l}$ )	62,9	47,3	62,3
Achsenabschnitt b [mA]	0,0	3,3	3,5
MeOH-Konzentration ( $j_{\text{Nafion}} < j_{\text{sPAEEN}}$ )	-	< 0,2 M	-

Die Abbildung zeigt, dass die Methanolpermeation sämtlicher MEAs mit steigender Methanolkonzentration zunimmt, vergleiche Tabelle 6-4. Nafion 115 basierte MEAs und m-sPAEEN 57 basierte MEAs besitzen eine vergleichbare Abhängigkeit der Permeation von der Methanolkonzentration. Nafion MEAs weisen dabei konstant eine um  $3,5\text{ mA/cm}^2$  höhere Methanolpermeation auf, die unabhängig von der Konzentration ist. Die HQ-sPAEEN 53 basierten MEAs weisen im Vergleich zu den anderen beiden MEAs einen geringeren Anstieg der Methanolpermeation bei steigender Methanolkonzentration auf. Dies führt dazu, dass die durchschnittliche Methanolpermeation von HQ-sPAEEN 53 MEAs im Bereich der untersuchten Methanolkonzentrationen stets geringer ist als die Methanolpermeation von m-sPAEEN 57 beziehungsweise Nafion 115 basierten MEAs. Im Bereich sehr kleiner Methanolkonzentrationen ist die Methanolpermeation von Nafion basierten MEAs theoretisch geringer als die von HQ-sPAEEN 53 MEAs. Es wurde in Literaturangaben in Kapitel 2.4.1 jedoch festgestellt, dass Konzentrationen unter  $0,3\text{ M}$  zur Verwendung in einer DMFC nicht sinnvoll sind. Aus diesem Grund besitzen HQ-sPAEEN 53 MEAs bei technisch relevanten Methanolkonzentrationen stets eine geringere Methanolpermeation als Nafion 115 MEAs.

Mittels des Fick'schen Gesetzes, vergleiche [Formel 6-7], und den in Abbildung 6-10 ermittelten Permeationswerten wurden die durchschnittlichen Methanolpermeationskoeffizienten der unterschiedlichen MEAs berechnet, vergleiche Tabelle 6-5. Der Methanolpermeationskoeffizient der Nafion 115 basierten MEA ist dabei fast

### 6.3 Auswirkungen der sPAEEN MEAs auf den DMFC Systembetrieb

viermal so groß wie der Permeationskoeffizient der sPAEEN MEAs. Die Struktur des sPAEEN Polymers hindert die Methanolpermeation stärker als die Nafion Struktur. Dadurch ist die Methanolpermeation der Nafion Membran trotz höherer Membrandicke größer als die Permeation der sPAEEN Membranen.

$$J \left[ \frac{\text{mol}}{\text{sec} \cdot \text{m}^2} \right] = -D \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{sec}} \right] \cdot \frac{\partial c}{\partial d} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^4} \right] \quad [\text{Formel 6-7}]$$

**Tabelle 6-5: Methanolpermeationskoeffizient von Nafion 115 und sPAEEN basierten MEAs**

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
Methanolpermeationskoeffizient [cm <sup>2</sup> /sec]	8,28*10 <sup>-6</sup>	2,16*10 <sup>-6</sup>	2,41*10 <sup>-6</sup>

#### 6.3.2 Einfluss der Zelltemperatur auf die Betriebscharakteristik von Nafion und sPAEEN basierten MEAs

In Kapitel 6.2 wurde gezeigt, dass eine Erhöhung der Zelltemperatur zu einer Erhöhung der Zellspannung von HQ-sPAEEN und m-sPAEEN basierten MEAs führt. Es wurde daher untersucht, ob Nafion 115 basierte MEAs eine ähnliche Abhängigkeit der Zellspannung von der Zelltemperatur aufweisen, vergleiche Abbildung 6-11 und Tabelle 6-6. Wie bei den sPAEEN MEAs nimmt die Zellspannung der Nafion basierten MEA mit steigender Zelltemperatur zu. Diese Zunahme wird aus Gründen, die bereits in Kapitel 6.2 erläutert wurden mit einer linearen Abhängigkeit angenähert, vergleiche Tabelle 6-6 (R<sup>2</sup>= 99,3 %, Standardschätzfehler= 1 mV). Anhand der ermittelten Gleichung wurde errechnet bei welchen Temperaturen die Zellspannung von sPAEEN basierten MEAs die Zellspannung von Nafion MEAs übertrifft.

**Tabelle 6-6: Fitparameter der Abhängigkeit der Spannung von der Zelltemperatur bei Nafion und sPAEEN Membranen**

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
Steigung a [mV/ °C]	3,5	2,9	3,1
b [mV]	224	238	253
Zelltemperatur [°C] (U <sub>sPAEEN</sub> >U <sub>Nafion</sub> )	-	< 24	< 60

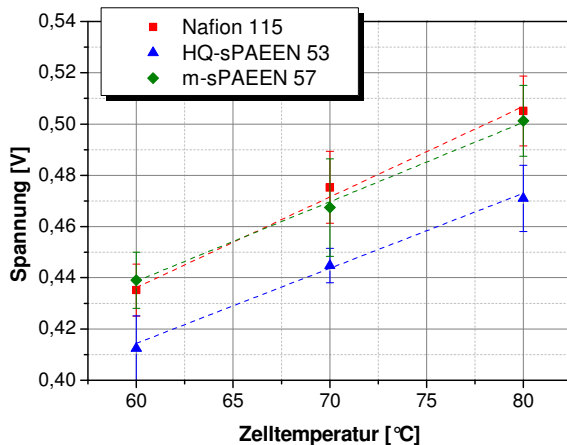


Abbildung 6-11: Einfluss der Zelltemperatur auf die Spannung von Nafion und sPAEEN basierten MEAs

Betriebsbedingungen:  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ , Kathodenvolumenstrom =  $30 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 0,5 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Im Vergleich zu HQ-sPAEEN 53 basierten MEAs weisen Nafion 115 MEAs eine stärkere Zunahme der Zellspannung bei steigender Zelltemperatur auf. Dies führt dazu, dass die Zellspannungen von Nafion 115 MEAs bei den untersuchten Zelltemperaturen höher sind als die Spannungen von HQ-sPAEEN basierten MEAs. Bei sehr geringen Zelltemperaturen weisen hingegen HQ-sPAEEN 53 MEAs höhere Zellspannungen als Nafion MEAs auf. Jedoch wird generell ein Einsatz von Brennstoffzellen bei Temperaturen unter  $40 \text{ °C}$  vermieden. Bei solch niedrigen Temperaturen nehmen die Überspannungen in der Zelle aufgrund sehr geringer Reaktionsgeschwindigkeiten zu. Katalysatorkorrosion und somit irreversible Alterung können eine mögliche Folge sein. Bei in der DMFC angewendeten Zelltemperaturen ist demzufolge die Zellspannung von Nafion 115 basierten MEAs stets höher als die Spannung von HQ-sPAEEN 53 basierten MEAs. Die höhere Zellspannung der Nafion basierten MEAs gegenüber den HQ-sPAEEN 53 MEAs ist zum Teil auf deren geringere Vor- beziehungsweise Protonenwiderstände zurück zu führen, vergleiche Tabelle 6-7. Anhand der Widerstände wurden die Unterschiede der Zellspannung zwischen Nafion und sPAEEN basierten MEAs bei einer Stromdichte von  $100 \text{ mA/cm}^2$  berechnet, vergleiche [Formel 3-3].

Die in Tabelle 6-7 gezeigten Daten verdeutlichen das in der Literatur beschriebene Problem der sPAEEN Membranen. Obwohl die Membranwiderstände der sPAEEN Membranen geringer sind als die Widerstände von Nafion 115 Membranen, sind die Vor- und Protonenwiderstände der MEAs gleich beziehungsweise höher. Durch eine schlechte Verbindung zwischen der sPAEEN Membran und den Nafion basierten GDEs treten zusätzliche Kontaktwiderstände in der MEA auf, die die MEA-Widerstände steigern und somit die Zellspannung reduzieren.

### 6.3 Auswirkungen der sPAEEN MEAs auf den DMFC Systembetrieb

Tabelle 6-7: Vor- und Protonenwiderstände von Nafion 115, HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57 basierten MEAs

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
Vorwiderstand [ $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	210 +/- 10	260 +/- 14	230 +/- 6
Protonenwiderstand [ $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	520 +/- 16	560 +/- 17	500 +/- 20
Differenz Spannung (Nafion-sPAEEN [mV])	0	-7	-1
Dicke Membran [ $\mu\text{m}$ ]/ (Varianz)	125- 135 (~5 %)	33- 51 (~25 %)	34- 53 (~25 %)

Tabelle 6-7 zeigt, dass HQ-sPAEEN 53 basierte MEAs einen größeren Vor- und einen größeren Protonenwiderstand als Nafion 115 basierte MEAs aufweisen. Diese zusätzlichen Widerstände sind auf die Kontaktzone zwischen der Membran und der Nafion basierten GDE zurück zu führen. Die höheren Vor- und Protonenwiderstände führen jedoch nicht vollständig zu den in Abbildung 6-11 ermittelten Zellspannungsunterschieden zwischen HQ-sPAEEN und Nafion basierten MEAs. Die Ursache für den zusätzlichen Spannungsunterschied ist eine inhomogene Protonenleitung in der sPAEEN Membran aufgrund der größeren Dickenvarianz der Membran, vergleiche Kapitel 6.2. Nafion basierte MEAs weisen demzufolge eine homogenere Stromdichteverteilung als HQ-sPAEEN 53 basierte MEAs auf, wodurch geringere Zellspannungsverluste auftreten.

Abbildung 6-11 zeigt, dass die Zellspannungen der Nafion 115 und der m-sPAEEN 57 basierten MEAs im Bereich der untersuchten Zelltemperaturen vergleichbar sind. Bei tieferen Zelltemperaturen als 60 °C würde die Zellspannung der m-sPAEEN 57 MEAs die Zellspannung einer Nafion 115 basierten MEA aufgrund der geringeren Zellspannung-Temperaturabhängigkeit der MEA übertreffen. Die gleichen Zellspannungen der MEAs sind darauf zurück zu führen, dass Nafion 115 und m-sPAEEN 57 basierte MEAs vergleichbare Vor- und Protonenwiderstände aufweisen.

Neben dem Einfluss der Zelltemperatur auf die Zellspannung wird der Einfluss der Zelltemperatur auf die Wasserpermeation von Nafion und sPAEEN basierten MEAs untersucht. In Abhängigkeit der Zelltemperatur wird die Menge Wasser, die sich im Kathodenabgas befindet ermittelt, vergleiche Abbildung 6-12 und Tabelle 6-8. Die Strich-Punkt-Linie in der Abbildung beschreibt die Menge Wasser, die im gesättigten Zustand der Luft vorliegt, vergleiche [Formel 6-4]. Die Abbildung zeigt, dass die Wassermenge im Abgas bei allen MEAs mit zunehmender Zelltemperatur exponentiell ansteigt. Um die Tendenz des Anstiegs zu beschreiben, wurde der Verlauf der Wasserpermeation mittels [Formel 6-5] angenähert ( $R^2 = 99,8 \%$ ).

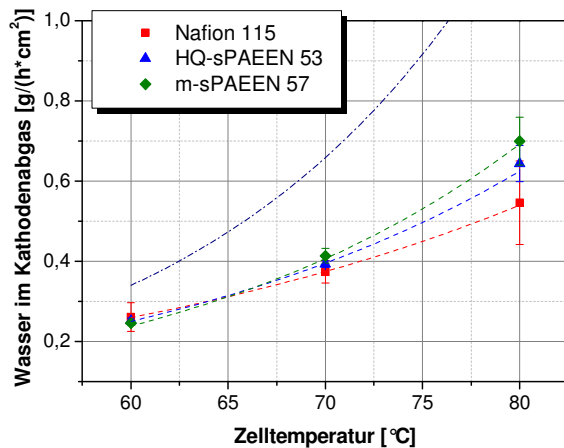


Abbildung 6-12: Einfluss der Zelltemperatur auf die Wasserpermeation von Nafion und sPAEEN basierten MEAs

Betriebsbedingungen:  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ , Kathodenvolumenstrom =  $30 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 0,5 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 6-8: Fitparameter der Abhängigkeit der Wasserpermeation von der Zelltemperatur von Nafion und sPAEEN Membranen

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
$A_1 [\text{mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)]$	28,87	16,1	9,8
$T_1 [^\circ\text{C}]$	27,3	21,7	18,8
Zelltemperatur [°C] ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{sPAEEN}} < \text{H}_2\text{O}_{\text{Nafion}}$ )	-	< 60	< 60

Abbildung 6-12 zeigt, dass HQ-sPAEEN 53 MEAs einen geringeren Anstieg der Wasserpermeation bei steigender Zelltemperatur besitzen als m-sPAEEN 57 MEAs. Dies führt dazu, dass HQ-sPAEEN 53 MEAs bei Zelltemperaturen größer  $60^\circ\text{C}$  eine geringere Wasserpermeation aufweisen. Im Vergleich zu sPAEEN MEAs weisen Nafion MEAs einen geringeren Anstieg der Wasserpermeation bei zunehmender Zelltemperatur auf. Aus diesem Grund besitzen Nafion MEAs bei Zelltemperaturen größer  $60^\circ\text{C}$  eine geringere Wasserpermeation als sPAEEN basierte MEAs. Daher ist der Einsatz von sPAEEN Membranen anstelle von Nafion Membranen hinsichtlich der Wasserpermeation vor allem im Bereich niedriger Zelltemperaturen sinnvoll.

Es wurde in Abbildung 6-7 festgestellt, dass die Zelltemperatur ein DMFC direkten Einfluss auf sPAEEN MEAs besitzt. Es wird demzufolge ermittelt, ob sich der Einfluss der Zelltemperatur auf die Methanolpermeation von sPAEEN und Nafion basierte MEAs unterscheidet, vergleiche Abbildung 6-13 und Tabelle 6-9. Der Verlauf der Methanolpermeation der Nafion 115 und der sPAEEN MEAs wird durch eine Exponentialfunktion angenähert, vergleiche [Formel 6-6] ( $R^2 = 99,8\%$ ). Die Abbildung zeigt, dass die Methanolpermeation sämtlicher MEAs mit steigender Zelltemperatur zunimmt. Der Effekt, auf den dieser Anstieg zurück zu führen ist, wurde bereits in Literaturquellen näher erklärt, vergleiche Kapitel 2.3.2. Nafion 115 und sPAEEN basierte MEAs zeigen einen vergleichbaren Anstieg der Methanolpermeation mit der Zelltemperatur. Außerdem liegen

### 6.3 Auswirkungen der sPAEEN MEAs auf den DMFC Systembetrieb

sämtliche ermittelte Messwerte der MEAs im Bereich der Standardabweichung. Daher existiert in dem Bereich der untersuchten Zelltemperaturen kein eindeutiger Unterschied der Membranen hinsichtlich deren Methanolpermeation. Abbildung 6-13 verdeutlicht zudem, dass bei einer Zelltemperatur von 30 °C sowohl bei Nafion als auch bei sPAEEN basierten MEAs Methanol von der Anode zur Kathode permeiert. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit kann durch die Verringerung der Zelltemperatur die Methanolpermeation zwar verringert, jedoch nicht vollständig vermieden werden.

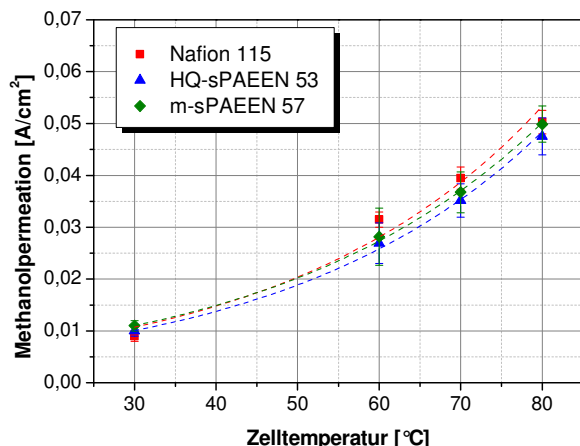


Abbildung 6-13: Einfluss der Zelltemperatur auf die Methanolpermeation von Nafion und sPAEEN basierten MEAs

Betriebsbedingungen:  $j = 0 \text{ mA/cm}^2$ , Kathodenvolumenstrom =  $10 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,  
Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 0,5 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 6-9: Fitparameter der Abhängigkeit der Methanolpermeation von der Zelltemperatur bei Nafion und sPAEEN Membranen

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
$A_1 [\text{mA/cm}^2]$	4,1	3,9	4,44
$T_1 [^\circ\text{C}]$	31,2	31,8	33,0

Es wurde bereits gezeigt, dass sich die Dicke einer Membran auf deren Methanolpermeation auswirkt. Daher werden sPAEEN Membranen hinsichtlich ihrer dickenbezogenen beziehungsweise spezifischen Methanolpermeation untersucht und mit Nafion 115 Membranen verglichen, vergleiche Abbildung 6-14 und Tabelle 6-10. In der Abbildung weisen die sPAEEN MEAs keine Unterschiede hinsichtlich ihres dickenbezogenen Permeationsverhaltens auf. Sämtliche Messwerte sind im Bereich der Standardabweichung vergleichbar. Die Nafion MEAs zeigen hingegen in dem untersuchten Temperaturbereich eine dreifach höhere spezifische Methanolpermeation als die sPAEEN MEAs. Dies unterstreicht, wie in Kapitel 6.3.1 anhand der Permeationskoeffizienten bereits gezeigt, dass die Struktur der sPAEEN Membranen ein größeres Hindernis für Methanol darstellt als die Nafionstruktur. Die Nafion Membran ist daher auf eine hohe Membrandicke angewiesen, um die Methanolpermeation zu reduzieren. Bei einer vergleichbaren Methanolpermeation können sPAEEN Membranen demzufolge dünner gefertigt werden als Nafion Membranen.



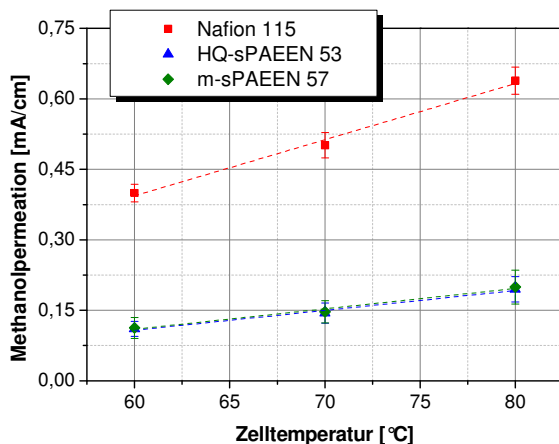


Abbildung 6-14: Dickenbezogene Methanolpermeation sPAEEN und Nafion MEAs

Betriebsbedingungen:  $j = 0 \text{ mA/cm}^2$ , Kathodenvolumenstrom =  $10 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,

Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 0,5 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 6-10: Fitparameter der Abhängigkeit der dickenbezogenen Methanolpermeation von der Zelltemperatur bei Nafion und sPAEEN Membranen

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
Steigung a [ $(\mu\text{A}/\text{cm}) / ^\circ\text{C}$ ]	11,8	4,3	4,2
Achsenabschnitt b [ $\mu\text{A}/\text{cm}$ ]	308	151	139

### 6.3.3 Einfluss der Stromdichte auf Zellspannung, Wasser- und Methanolpermeation

Neben dem Einfluss der Zelltemperatur wird der Effekt unterschiedlicher Stromdichten auf die Betriebscharakteristik von Nafion und sPAEEN basierten MEAs untersucht. In einem ersten Versuch wird der Einfluss der Stromdichte auf die Zellspannung der MEAs ermittelt, vergleiche Abbildung 6-15 und Tabelle 6-11. Der Abfall der Zellspannung wird in guter Übereinstimmung mit den Messwerten linear angenähert ( $R^2 = 99,5 \%$ , Standardschätzfehler = 5 mV). Die in Tabelle 6-11 berechneten Widerstände entsprechen nicht den in Tabelle 6-7 gemessenen Widerständen. Dies liegt daran, dass die hier dargestellten Zellspannungsverläufe bei einer dem Brennstoffzellensystem entsprechenden Zelltemperatur ermittelt wurden, während sämtliche Impedanzmessungen bei einer Temperatur von  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt wurden. Außerdem werden bei der Berechnung der Widerstände in Tabelle 6-11 die kinetischen Widerstände der MEAs berücksichtigt, die keinen Einfluss auf den Vor- und Protonenwiderstand der MEAs besitzen.

### 6.3 Auswirkungen der sPAEEN MEAs auf den DMFC Systembetrieb

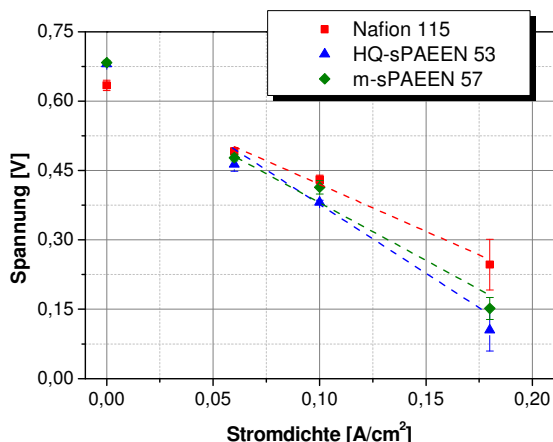


Abbildung 6-15: Einfluss der Stromdichte auf die Spannung von Nafion und sPAEEN basierten MEAs

Betriebsbedingungen:  $T = 60\text{ °C}$ , Kathodenvolumenstrom =  $30\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ ,  $0,5\text{ M}$  Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 6-11: Fitparameter der Abhängigkeit der Spannung von der Stromdichte bei Nafion und sPAEEN Membranen

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
Steigung a [ $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]	-2,05	-3,01	-2,52
Achsenabschnitt b [mV]	625	680	635
Stromdichte [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ] $U_{\text{sPAEEN}} > U_{\text{Nafion}}$		< 50	< 50

Gemäß der in Abbildung 2-2 erklärten Abhängigkeit der Zellspannung von der Stromdichte nehmen auch die Zellspannungen der Nafion und sPAEEN basierten MEAs mit der Stromdichte ab. Die Abbildung verdeutlicht, dass die Abnahme der Zellspannung der Nafion 115 MEAs kleiner ist als die Abnahme der sPAEEN basierten MEAs, was auf die höheren MEA Widerstände der sPAEEN MEAs zurückzuführen ist. Nafion basierte MEAs besitzen daher bereits bei geringen Stromdichten höhere Zellspannungen als sPAEEN MEAs. Hinsichtlich der Zellspannung bieten sich daher sPAEEN MEAs nur im Bereich geringer Stromdichten gegenüber Nafion MEAs an.

Des Weiteren wird untersucht, welchen Effekt eine steigende Stromdichte auf die Wasserpermeation einer MEA besitzt. Zu diesem Zweck wird ausschließlich die Menge des permeierten Wassers ermittelt, das heißt, das in der Reaktion und durch die Methanolpermeation erzeugte Wasser wurde von der Gesamtmenge subtrahiert. Der Einfluss der Stromdichte auf die Wasserpermeation ist in Abbildung 6-16 und Tabelle 6-12 dargestellt und wird linear angenähert ( $R^2 = 98,2\%$ , Standardschätzfehler =  $9,8\text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ ).

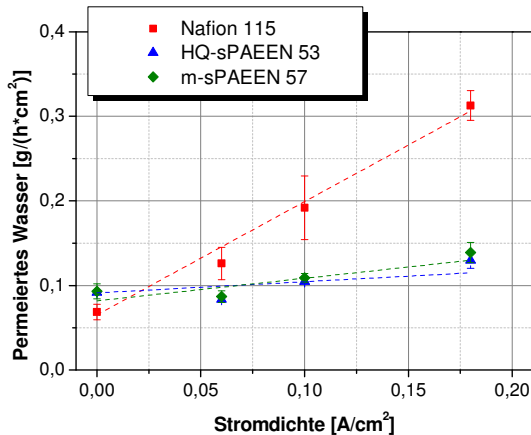


Abbildung 6-16: Einfluss der Stromdichte auf die Wasserpermeation von Nafion und sPAEEN basierten MEAs

Betriebsbedingungen: T= 60 °C, Kathodenvolumenstrom= 30 ml/(min\*cm²),  
Anodenvolumenstrom= 0,22 ml/(min\*cm²), 0,5 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 6-12: Fitparameter der Abhängigkeit der Wasserpermeation von der Stromdichte bei Nafion und sPAEEN Membranen

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
Steigung a [(g/(h*cm²))/(A/cm²)]	1,34	0,13	0,27
Achsenabschnitt b [mg/(h*cm²)]	65,3	91,2	81,7
Dragfaktor (berechnet)	2,3-2,5	0,65-0,7	0,7-0,75

Die Abbildung zeigt, dass die Menge permeierten Wassers bei allen MEAs mit steigender Stromdichte zunimmt. Durch die steigende Stromdichte nimmt der Drageffekt zu, mehr Wasser gelangt von der Anoden- auf die Kathodenseite. Die Abbildung und die Tabelle verdeutlichen, dass der Anstieg der Wasserpermeation der HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57 MEAs mit zunehmender Stromdichte prinzipiell verschieden groß ist. Die Unterschiede der Wasserpermeation liegen jedoch im Bereich der Standardabweichung, so dass kein eindeutiger Einfluss des sPAEEN Membrantyps auf die Wasserpermeation erkannt werden kann. Aus dem Anstieg der Wasserpermeation bei steigender Stromdichte wurde berechnet, dass der Dragfaktor beider sPAEEN Membranen bei 60 °C Zelltemperatur im Bereich von  $n = 0,65-0,75$  liegt, das heißt pro fließendem Proton werden 0,65-0,75 Moleküle Wasser mitgezogen. Die Wasserpermeation der Nafion 115 basierten MEAs nimmt mit steigender Stromdichte im Vergleich zu sPAEEN basierten MEAs stärker zu. Dies ist auf den höheren Dragfaktor der Nafion Membran im Vergleich zu den sPAEEN Membranen zurück zu führen. Aus der Steigung der Geraden wurde ein Dragfaktor von  $n = 2,3-2,5$  berechnet. Dieser höhere Dragfaktor führt dazu, dass die Wasserpermeation von Nafion basierten MEAs bei Stromdichten größer 25 mA/cm² höher ist als die Permeation von sPAEEN MEAs. Bei geringeren Stromdichten, bei denen der Drageffekt wenig Einfluss hat, ist die Wasserpermeation der Nafion MEAs hingegen geringer. Da in dem Bereich kleiner Stromdichten die Wasserdiffusion gegenüber dem Drageffekt dominant ist, weisen sPAEEN Membranen eine höhere Wasserdiffusion als Nafion Membranen auf. Durch dieses

### 6.3 Auswirkungen der sPAEEN MEAs auf den DMFC Systembetrieb

unterschiedliche Permeationsverhalten besitzen sPAEEN basierte MEAs im Bereich geringer Stromdichten eine höhere Wasserpermeation und im Bereich höherer Stromdichten eine niedrigere Wasserpermeation als Nafion MEAs.

Wenn eine DMFC elektrisch belastet wird, wird auf der Anodenseite Methanol verbraucht. Dadurch verändert sich die Methanolkonzentration der Methanollösung an der Membranoberfläche wodurch die Methanolpermeation durch die Membran beeinflusst wird. Gleichzeitig wird der Anteil der Methanolpermeation aufgrund des Methanoldrags verändert. Diese Effekte wurden bereits in Kapitel 2.3.2 näher erläutert. Mittels Permeationsmessungen wird der Einfluss der Stromdichte auf die Methanolpermeation von Nafion und sPAEEN MEAs analysiert, vergleiche Abbildung 6-17 und Tabelle 6-13. Der Verlauf der Methanolpermeation über der Stromdichte wird mit kleinem Fehler durch eine lineare Funktion angenähert ( $R^2 = 99,3 \%$ , Standardschätzfehler =  $0,6 \text{ mA/cm}^2$ ).

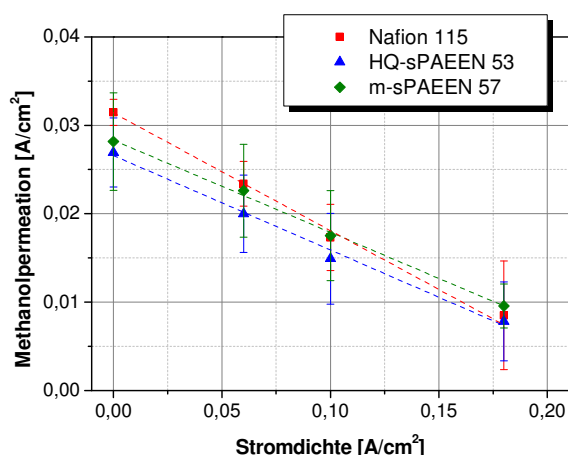


Abbildung 6-17: Einfluss der Stromdichte auf die Methanolpermeation von sPAEEN und Nafion basierten MEAs

Betriebsbedingungen:  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , Kathodenvolumenstrom =  $30 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,

Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,  $0,5 \text{ M}$  Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 6-13: Fitparameter der Abhängigkeit der Methanolpermeation von der Stromdichte bei Nafion und sPAEEN Membranen

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
Steigung a [ $(\text{mA/cm}^2)/(\text{A/cm}^2)$ ]	-133,0	-106,8	-104,2
Achsenabschnitt b [ $\text{mA/cm}^2$ ]	31,4	26,6	28,3

Die Abbildung und die Tabelle zeigen, dass die Methanolpermeation bei sämtlichen MEAs mit steigender Stromdichte abfällt. Aufgrund des zunehmenden Methanolverbrauchs bei steigender Stromdichte sinkt die Methanolkonzentration, der Konzentrationsunterschied zwischen Anode und Kathode nimmt ab, die Methanoldiffusion sinkt. Dies führt dazu, dass die Permeation der MEAs bei  $j = 180 \text{ mA/cm}^2$  durchschnittlich  $20 \text{ mA/cm}^2$  geringer ist als bei Leerlaufspannung. Die Untersuchungen zeigen ebenfalls, dass die sPAEEN MEAs keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Methanolpermeation bei Stromfluss aufweisen. Sowohl die Abnahme der Permeation bei steigender Stromdichte als auch die absoluten

Werte sind gleich. Im Gegensatz dazu weist die Nafion 115 MEA einen stärkeren Abfall der Methanolpermeation bei steigender Stromdichte auf. Dieser unterschiedliche Einfluss der Stromdichte auf die Methanolpermeation führt jedoch nicht dazu, dass sich die Permeationswerte der MEAs deutlich voneinander unterscheiden. Im Bereich der Stromdichten von 0-180 mA/cm<sup>2</sup> sind diese im Rahmen der Standardabweichung vergleichbar. Anhand der durchgeführten Messungen können daher keine Unterschiede der MEAs hinsichtlich der Methanolpermeation bei Stromfluss nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zur Wasserpermeation nimmt die Methanolpermeation mit steigender Stromdichte ab. Die Abnahme der Methanoldiffusion ist daher gegenüber dem Anstieg des Methanoldrags mit zunehmender Stromdichte dominant. Dies zeigt, dass der Drageffekt bei der Methanolpermeation gegenüber der Methanoldiffusion eine untergeordnete Rolle spielt. Das Berechnen eines Dragfaktors für Methanol ist somit nicht möglich.

### 6.3.4 Einfluss des Kathodenvolumenstroms auf die Betriebscharakteristik

Ein Brennstoffzellensystem kann bei unterschiedlichen Luftvolumenströmen betrieben werden. Durch Veränderung des Kathodenluftvolumenstroms (VSK) ist eine Beeinflussung von sowohl der Zellspannung als auch der Wasser- beziehungsweise Methanolpermeation einer MEA möglich. Der Einfluss des Kathodenvolumenstroms auf den Betrieb von Nafion und sPAEEN basierten MEAs wird in diesem Kapitel untersucht. In einer ersten Untersuchung wurde die Abhängigkeit der Zellspannung vom Luftvolumenstrom ermittelt, vergleiche Abbildung 6-18 und Tabelle 6-14. Die untere X-Achse der Abbildung beschreibt den Kathodenvolumenstrom der Zelle, die obere X-Achse beschreibt den Stöchiometriefaktor  $\lambda_{\text{Luft}}$ . Die Abhängigkeit der Zellspannung vom Luftvolumenstrom wird bei sämtlichen MEAs mit einer exponentiellen Abnahme gemäß [Formel 6-8] angenähert ( $R^2 = 99,4 \%$ ).

$$U = U_0 + A_1 \cdot e^{\frac{VSK}{x}} \quad [\text{Formel 6-8}]$$

Tabelle 6-14: Fitparameter der Spannung in Abhängigkeit vom Kathodenvolumenstrom von Nafion und sPAEEN Membranen

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
$A_1$ [V]	-0,239	-0,131	-0,154
$x$ [ml/(min*cm <sup>2</sup> )]	-2,69	-6,43	-4,33
$U_0$ [V]	0,436	0,409	0,425

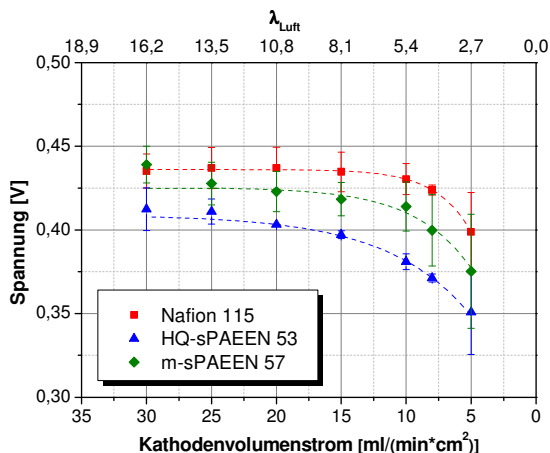


Abbildung 6-18: Einfluss der Kathodenvolumenstrom auf die Spannung von Nafion und sPAEEN basierten MEAs

Betriebsbedingungen:  $T = 60\text{ °C}$ ,  $j = 100\text{ mA/cm}^2$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ ,  $0,5\text{ M}$  Methanollösung, Umgebungsdruck

Die Zellspannungen der Nafion und m-sPAEEN 57 basierten MEAs sind im Bereich der Luftvolumenströme  $30\text{--}10\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$  konstant. Bei Verringerung des Luftvolumenstroms unter  $10\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$  fällt die Zellspannung exponentiell ab. Diese Spannungsabfälle sind bei der Nafion und m-sPAEEN 57 basierten MEA vergleichbar. Die Nafion MEA weist dabei im Vergleich zu der m-sPAEEN 57 eine circa  $10\text{ mV}$  höhere Zellspannung auf. Die Zellspannung der HQ-sPAEEN 53 MEA fällt hingegen kontinuierlich bei sinkendem Kathodenvolumenstrom exponentiell zu. Die Zellspannungen der HQ-sPAEEN 53 MEAs sind dabei im gesamten Bereich der untersuchten Kathodenvolumenströme  $15\text{--}50\text{ mV}$  geringer als die Zellspannungen der Nafion und der m-sPAEEN 57 basierten MEAs. Der Verlauf der Zellspannung in Abhängigkeit des Kathodenvolumenstroms weist darauf hin, dass bei einem Kathodenvolumenstrom unter  $10\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$  die Reaktandenversorgung sämtlicher getesteter Zellen gestört ist. Dies führt zu einer exponentiellen Zunahme der Konzentrationsüberspannungen und somit zur exponentiellen Abnahme der Zellspannung. Jedoch liegt dies nicht ausschließlich daran, dass die Zelle unterstöchiometrisch versorgt wird. Bei der verwendeten Stromdichte wird bei einem Luftvolumenstrom von  $5\text{--}10\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$  im Bereich von  $\lambda_{\text{Luft}} = 2,7\text{--}5,4$  gearbeitet, das heißt es besteht ein Überschuss an Sauerstoff. Trotz dieses Überschusses werden die elektrochemisch aktiven Stellen der Zelle unterversorgt. Auf welchen Effekt diese Unterversorgung zurück zu führen ist, kann allerdings nicht aus dem Zellspannungsverlauf ermittelt werden.

Des Weiteren wurde der Einfluss des Kathodenvolumenstroms auf die Gesamtwassermenge, das Wasser aus Permeation und elektrochemischen Reaktionen, im Kathodenvolumenstrom ermittelt, vergleiche Abbildung 6-19 und Tabelle 6-15. Das Verhalten der Wasserpermeation wird linear angenähert ( $R_2 = 98,9\%$ , Standard-schätzfehler =  $5\text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ ). Die Wassermenge, die die Luft bei den vorliegenden Versuchspunkten maximal aufnehmen kann, ist mittels der Strich-Punkt-Linie in die Abbildung projiziert. Die links von der Linie befindlichen Messpunkte befinden sich im

ungesättigten Zustand, während die Messpunkte auf der rechts Seite der Linie dem übersättigten Bereich zuzuordnen sind.

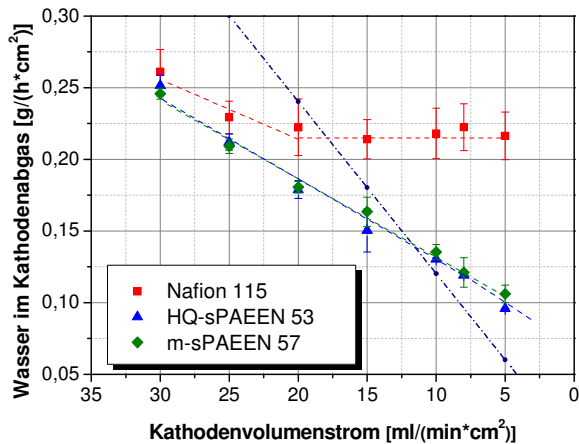


Abbildung 6-19: Einfluss der Kathodenvolumenstrom auf die Wasserpermeation von Nafion und sPAEEN basierten MEAs

Betriebsbedingungen: T= 60 °C, j= 100 mA/cm², Anodenvolumenstrom= 0,22 ml/(min\*cm²), 0,5 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 6-15: Fitparameter der Abhängigkeit der Wasserpermeation vom Kathodenvolumenstrom von Nafion und sPAEEN Membranen

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
A [(g/(h*cm²))/( ml/(min*cm²))]	4,2	5,6	5,5
b [mg/(h*cm²)]	130,0	74,1	75,3

Bei den vorliegenden Betriebsbedingungen entsteht mittels elektrochemischen Reaktionen eine Produktwassermenge von 0,026-0,027 g/(h\*cm²). Der Anteil der Produktwassermenge an der gesamten Menge Wasser im Kathodenabgas ist in Tabelle 6-19 dargestellt. Die Tabelle zeigt, dass der Anteil des Produktwassers an der Wassermenge bei Nafion 115 basierten MEAs geringer ist, als bei sPAEEN MEAs. Somit ist ein Einfluss des Produktwassers auf die Wasserpermeation bei sPAEEN wahrscheinlicher als bei Nafion MEAs.

Tabelle 6-16: Anteil des Produktwassers an Gesamtwassermenge im Kathodenabgas

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
30 ml/(min*cm²)	10 %	11 %	11 %
5 ml/(min*cm²)	12 %	27 %	28 %

Abbildung 6-19 verdeutlicht, dass die Wasserpermeation der sPAEEN basierten MEAs mit abnehmenden Kathodenvolumenstrom kontinuierlich sinkt. Die Abnahme der Wasserpermeation ist auf die abnehmende Wasserdiffusion in der Zelle zurück zu führen. Der prinzipielle Einfluss der Luft auf die Wasserdiffusion ist in Abbildung 6-20 dargestellt.

$$\dot{V}_{Luft}^{\downarrow} \rightarrow \varphi^{\uparrow} \rightarrow \dot{m}_{Verdunstung}^{\downarrow} \rightarrow (\Delta C_{H_2O})^{\downarrow} \rightarrow \dot{m}_{Diffusion}^{\downarrow}$$

Abbildung 6-20: Einfluss der Kathodenvolumenstrom auf die Wasserdiffusion

Durch Verringerung des Luftvolumenstroms steigt bei konstanter Wasserbeladung die relative Feuchte  $\varphi$  der Luft, der Partialdruckunterschied zwischen dem Wasserdampf in der Katalysatorschicht und dem Wasserdampf in der Luft sinkt. Somit verdunstet weniger Wasser von der Katalysatorschicht in die Luft. Dadurch verringert sich der Konzentrationsunterschied ( $\Delta C_{H_2O}$ ) des Wassers zwischen Anoden- und der Kathodenseite, die Wasserdiffusion von Anode zur Kathode wird reduziert. Jedoch wird selbst im übersättigten Zustand der Luft eine Wasserdiffusion von Anode zur Kathode nicht vollständig vermieden. [87] zeigt, dass auch flüssiges Wasser durch den Luftvolumenstrom aus der Zelle herausgetragen wird. Durch diesen Austrag kann selbst im übersättigten Zustand Wasser von der Anodenseite auf die Kathodenseite diffundieren. Bei sPAEEN basierten MEAs tritt bei einem Kathodenluftvolumenstrom von 10 ml/(min\*cm<sup>2</sup>) Luftsättigung auf. Eine weitere Reduktion des Luftvolumenstroms, das heißt niedriger als 10 ml/(min\*cm<sup>2</sup>), führt, trotz Übersättigung der Luft, zu einer Verringerung der Wasserpermeation. Da der Anteil des Wasserdrags und des Produktwassers unabhängig vom Luftvolumenstrom, ist die Abnahme der Wasserpermeation auf verringerte Diffusion zurück zu führen.

Im Gegensatz zu den sPAEEN MEAs nimmt die Wasserpermeation durch Nafion 115 MEAs nur bis zu einem Kathodenvolumenstrom von circa 17,5 ml/(min\*cm<sup>2</sup>) ab. Ab diesem Punkt bleibt die Menge Wasser, die sich auf der Kathodenseite befindet, konstant. Bei diesem Betriebspunkt ist die Luft des Kathodenvolumenstroms gesättigt, die Wasserdiffusion von Anode zur Kathode und somit die Gesamtpermeation müsste stark abnehmen. Der Grund, dass trotz Luftsättigung keine Abnahme der Wasserpermeation auftritt, ist somit auf einen luftunabhängigen Effekt, wie den Drag-Effekt, zurück zu führen.

Es wurde mittels des in Kapitel 6.3.3 ermittelten Dragkoeffizienten berechnet, welchen Anteil der Wasserdrag an der Gesamtpermeation durch die MEAs besitzt, vergleiche Tabelle 6-17. Der Punkt Sättigung bezieht sich auf den größten Kathodenvolumenstrom, bei dem erstmals Luftsättigung auftritt. Die Tabelle zeigt, dass der Anteil des permeierenden Wassers bei einer Nafion 115 basierten MEA mit Erreichen des Sättigungspunkts, das heißt bei einem Kathodenvolumenstrom von circa 17,5 ml/(min\*cm<sup>2</sup>), nur noch auf Produktwasser oder den Drageffekt zurück zu führen ist. Da diese beiden Permeationsmechanismen im Gegensatz zur Wasserdiffusion luftunabhängig sind, bleibt die Wasserpermeation trotz weiterer Absenkung des Kathodenvolumenstroms konstant. Im Gegensatz dazu ist die Gesamtmenge Wasser, die sich im Kathodenabgas einer sPAEEN basierten MEA befindet, nicht vollständig auf den Drageffekt und Produktwasser zurückzuführen. Die übrige Menge Wasser muss daher auf einem weiteren Permeationsmechanismus wie der Wasserdiffusion basieren. Tabelle 6-17 verdeutlicht, dass bei sPAEEN Membranen trotz Luftsättigung Wasser durch die Membran diffundiert.



Tabelle 6-17: Anteil des Produktwassers an Gesamtwassermenge im Kathodenabgas

	Nafion 115		sPAEEN	
	Sättigung	5 ml/(min*cm <sup>2</sup> )	Sättigung	5 ml/(min*cm <sup>2</sup> )
Produktwasser [g/(h*cm <sup>2</sup> )]	0,027	0,026	0,027	0,027
Drageffekt [g/(h*cm <sup>2</sup> )]	0,186	0,186	0,05	0,05
H <sub>2</sub> O gesamt [g/(h*cm <sup>2</sup> )]	0,215	0,215	0,132	0,107

In Abbildung 6-18 wurde gezeigt, dass die Zellspannung von MEAs bei Luftvolumenströmen kleiner als 10 ml/(min\*cm<sup>2</sup>) stark abnimmt. Bei diesen Luftvolumenströmen arbeiten die MEAs im Bereich der übersättigten Luft, es befindet sich flüssiges Wasser auf der Kathodenseite. Dieses Wasser kann elektrochemisch aktive Stellen blockieren beziehungsweise zu einer Reaktandenunterversorgung der Stellen führen, wodurch ein Zellspannungsabfall der Zelle entstehen kann. Bei Nafion basierten MEAs ist der Effekt von flüssigem Wasser auf die Zellspannung weniger ausgeprägt als bei sPAEEN MEAs. Nafion basierte MEAs arbeiten bereits ab einem Luftvolumenstrom von 17,5 ml/(min\*cm<sup>2</sup>) im Bereich der übersättigten Luft. Ein Spannungsabfall tritt jedoch erst ab einem VSK von 10 ml/(min\*cm<sup>2</sup>) ein. Nafion basierte Zellen können daher im Bereich der übersättigten Luft, das heißt bei Anwesenheit von flüssigem Wasser in der Katalysatorschicht, arbeiten, ohne dass ein Verlust der Zellspannung auftritt. Im Gegensatz dazu tritt bei sPAEEN basierten MEAs ein direkter Verlust der Zellspannung ein, sofern sich flüssiges Wasser auf der Kathodenseite befindet. Der eintretende exponentielle Abfall der Zellspannung entspricht dem Betriebspunkt der Entstehung von flüssigem Wasser auf der Kathodenseite, vergleiche Abbildung 6-18 und Abbildung 6-19. Der Betrieb einer sPAEEN basierten Zelle im Bereich der übersättigten Luft ist somit hinsichtlich der Leistungsfähigkeit sehr ungünstig.

In weiteren Untersuchungen wird der Einfluss des Luftvolumenstroms auf die Methanolpermeation von Nafion und sPAEEN basierten MEAs analysiert, vergleiche Abbildung 6-21 und Tabelle 6-18. Die Ermittlung der Daten wird, im Gegensatz zu vorherigen Methanolpermeationsmessungen, bei Stromfluss durchgeführt. Dies wird gemacht, da in einem späteren Abschnitt dieser Arbeit die Auslegung eines DMFC Systems mit sPAEEN beziehungsweise Nafion Membranen erfolgt.

### 6.3 Auswirkungen der sPAEEN MEAs auf den DMFC Systembetrieb

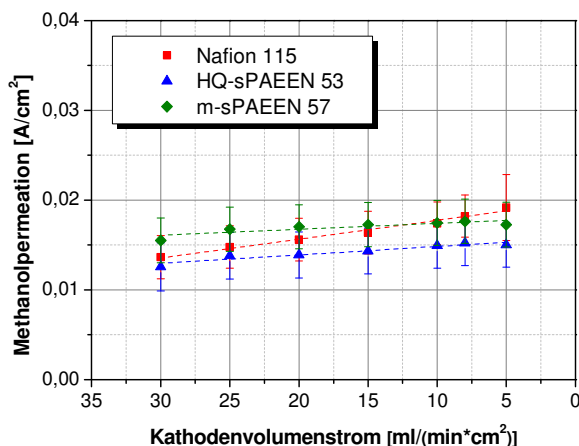


Abbildung 6-21: Einfluss des Kathodenvolumenstroms auf die Methanolpermeation von sPAEEN und Nafion basierten MEAs

Betriebsbedingungen:  $T = 60\text{ °C}$ ,  $j = 100\text{ mA/cm}^2$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22\text{ ml/(min*cm}^2)$ ,  $0,5\text{ M}$  Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 6-18: Fitparameter der Abhängigkeit der Methanolpermeation vom Kathodenvolumenstrom bei Nafion und sPAEEN Membranen

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
Steigung a $[(\text{mA/cm}^2))/(\text{ml}/(\text{min*cm}^2))]$	-0,21	-0,09	-0,07
Achsenabschnitt b $[\text{mA/cm}^2]$	19,8	15,8	18,1

Abbildung 6-21 zeigt, dass sowohl bei sPAEEN als auch bei Nafion MEAs eine Zunahme der Methanolpermeation mit sinkendem Luftvolumenstrom auftritt. Diese Zunahme wurde linear angenähert ( $R^2 = 98,0\%$ , Standardschätzfehler =  $0,2\text{ mA/cm}^2$ ), vergleiche Kapitel 6.2. Jedoch ist der Anstieg der Methanolpermeation bei sämtlichen MEAs so gering, dass alle Messwerte im Bereich der Standardabweichungen liegen. Ein eindeutiger Einfluss des Kathodenluftvolumenstroms auf die Methanolpermeation ist daher weder bei Nafion 115 noch bei sPAEEN MEAs vorhanden.

#### 6.3.5 Systembetrieb in Abhängigkeit der Betriebscharakteristik

Die Verwendung von sPAEEN Membranen anstelle von Nafion Membranen führt zu einer Veränderung der Zellspannung, der Methanolpermeation und der Wasserpermeation einer DMFC Zelle. Diese Veränderung hat direkten Einfluss auf den Systembetrieb einer DMFC. Daher wurde die Nutzung von sPAEEN Membranen in einem DMFC System analysiert und mit Nafion Membranen verglichen. In einem ersten Schritt wurde das Wärmemanagement eines DMFC-Stacks untersucht. In Abbildung 6-22 sind sämtliche Einflüsse auf das Wärmemanagement eines DMFC-Stacks dargestellt. Die Abbildung zeigt die Wärmeströme eines nicht isolierten Stack, das heißt es treten Wärmeverluste durch Strahlung beziehungsweise Konvektion auf. Obwohl hier der ungünstigste Fall, ein unisolierter Stack, betrachtet wird, betragen die Verluste durch Strahlung beziehungsweise Konvektion nur  $10\%$  der Gesamtverluste. Dieser Anteil kann durch eine vollständige Isolierung der Zelle reduziert werden. Zur Vereinfachung soll daher der konvektive Wärmeverlust vernachlässigt

werden, so dass in den folgenden Rechnungen von einer adiabaten Zelle ausgegangen wird. Die Berechnungen werden bei einer konstanten Stromdichte und einem konstanten Anodendurchfluss durchgeführt, um einen fixen Betriebspunkt zu simulieren. Als einzige Regelgröße des Systems wird der Kathodenvolumenstrom verwendet. Durch diesen kann die Menge an verdunstetem Wasser direkt beeinflusst werden. Dadurch ist eine direkte Steuerung des Wärmemanagements des Systems möglich.

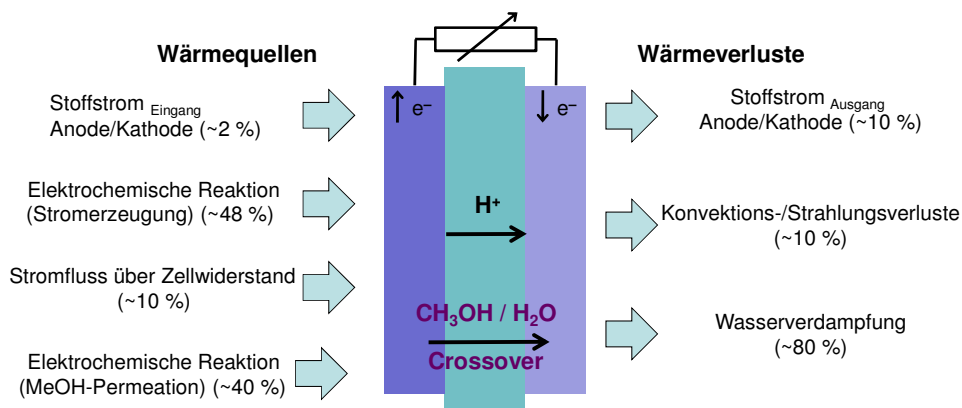


Abbildung 6-22: Schaubild der Wärmeverluste und Wärmequellen in einem DMFC System

In einem ersten Schritt wird berechnet, welchen Einfluss das Luftmanagement der Zelle auf die Zelltemperatur besitzt, vergleiche Abbildung 6-23 und Tabelle 6-19. In dieser Abbildung sind die Zelltemperaturen dargestellt, die sich bei Veränderung des Luftvolumenstroms einstellen. Die Rechnungen zeigen, dass die Wärmeproduktion der sPAEEN basierten MEAs und der Nafion basierten MEAs ungefähr gleich groß sind. Die sPAEEN basierten MEAs weisen eine geringere Zellspannung als Nafion basierte MEAs auf, woraus eine höhere Wärmeproduktion resultiert. Jedoch ist die Methanolpermeation der sPAEEN MEAs geringer als die der Nafion MEAs, wodurch weniger Wärme aufgrund von chemischen Reaktionen entsteht. Da die Wärmequelle der MEAs gleich ist, werden die zu verwendenden Luftvolumenströme durch die Wärmesenke, hauptsächlich durch die Menge an verdunstendem Wasser, bestimmt. Die Nafion basierten Zellen arbeiten bei sämtlichen untersuchten Zelltemperaturen im Bereich der übersättigten Luft, es befindet sich flüssiges Wasser in der Zelle. Daher führt eine Änderung des Luftvolumenstroms direkt zu einer Erhöhung beziehungsweise Senkung der Menge des verdunsteten Wassers, was, aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie des Wassers, zu großen Änderungen der Zelltemperatur führt. Einige der untersuchten Arbeitspunkte der sPAEEN basierten MEAs liegen hingegen aufgrund der geringen Wasserpermeation der Membranen im Bereich der ungesättigten Luft. Eine Erhöhung des Kathodenvolumenstroms führt daher nicht zu einer Erhöhung der Menge an verdunstendem Wasser. Um die Zelle dennoch auf die angestrebte Zelltemperatur zu kühlen, muss die Wärme durch den Luftvolumenstrom aus der Zelle ausgetragen werden. Aufgrund der geringen Wärmekapazität von Luft mit  $c_p = 1,005 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$  und der Verwendung von Umgebungsluft mit  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , die maximale Temperaturdifferenz zwischen eintretender und austretender Luft beträgt somit  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , müssen große Mengen an Luft zur Kühlung verwendet werden, um eine Kühlleistung wie die Wasserverdunstung,  $\Delta H = 2257 \text{ kJ/kg}$ , zu erreichen. Der Effekt des Kathodenvolumenstroms auf die

### 6.3 Auswirkungen der sPAEEN MEAs auf den DMFC Systembetrieb

Zelltemperatur von Nafion und sPAEEN basierten DMFC Zellen ist in Abbildung 6-23 beziehungsweise Tabelle 6-19 dargestellt.

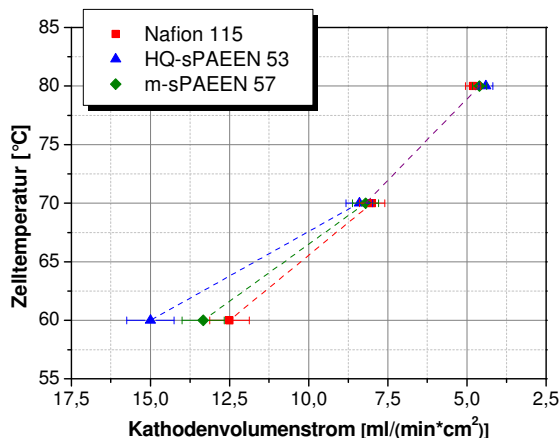


Abbildung 6-23: Temperaturmanagement von MEAs mit Nafion 115, HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57 Membranen

Betriebsbedingungen:  $j = 0,1 \text{ A/cm}^2$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,  $0,5 \text{ M}$  Methanollösung

Tabelle 6-19: Fitparameter der Abhängigkeit der Zelltemperatur vom Kathodenvolumenstrom bei Nafion und sPAEEN Membranen

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57	VSK< 8 ml/(min*cm²)
Steigung a [°C/( ml/(min*cm²))]	-2,22	-1,52	-1,95	-3,13
Achsenabschnitt b [°C]	87,8	82,3	85,9	95

Die Zelltemperaturen der MEAs steigen linear mit sinkendem Kathodenvolumenstrom an. Mit abnehmendem Volumenstrom sinken die Wärmeverluste durch Verdunstung beziehungsweise Erwärmung der eintretenden Luft, die Zelltemperatur steigt. Bei Luftvolumenströmen kleiner  $8 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$  arbeiten sowohl die Nafion als auch die sPAEEN MEAs im Bereich der übersättigten Luft. Eine Reduktion des Luftvolumenstroms führt daher bei allen MEAs zu einer direkten Abnahme der Menge an verdunstetem Wasser und somit einem starken Temperaturanstieg. Da in diesem Fall sowohl die Wärmequellen als auch die Wärmesenken der MEAs gleich sind, ist auch der Anstieg der Zelltemperatur mit sinkendem Kathodenvolumenstrom gleich. Bei Kathodenvolumenströmen über  $8 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$  arbeitet die Nafion Zelle im Bereich der übersättigten Luft, während die sPAEEN basierten MEAs im Bereich der ungesättigten Luft arbeiten. Hohe Luftvolumenströme führen bei sPAEEN MEAs nicht direkt zu einem hohen Wärmeverlust aus der Zelle, da keine Erhöhung der Wasserverdunstung auftritt. Aus diesem Grund können durch Nutzung von sPAEEN Membranen anstelle von Nafion Membranen bei gleichen Luftvolumenströmen höhere Zelltemperaturen erreicht werden. Da HQ-sPAEEN 53 Membranen die geringste Wasserpermeation aufweisen, können bei Nutzung dieser Membran die höchsten Zelltemperaturen bei vorgegebenem Luftvolumenstrom erreicht werden. Abbildung 6-23 verdeutlicht, dass weder bei sPAEEN noch bei Nafion Membranen Luftvolumenströme

größer 15 ml/(min·cm<sup>2</sup>) technisch sinnvoll eingesetzt werden können. Durch höhere Luftvolumenströme sinkt die Zelltemperatur unter 60 °C, die Reaktionsgeschwindigkeiten der elektrochemischen Reaktionen nehmen ab. Dadurch nehmen die Aktivierungsüberspannungen zu, was die Zellspannung und somit den Zellbetrieb beeinträchtigt.

### 6.3.6 Wasserautarkie eines DMFC Systems bei sPAEEN und Nafion basierten MEAs

Die Bedeutung des wasserautarken Betriebs von DMFC Systemen wurde bereits in Kapitel 2.3.1 erklärt. Inwiefern sich die Nutzung von sPAEEN Membranen anstelle von Nafion Membranen auf die Wasserautarkie eines DMFC Systems auswirkt, wird in diesem Abschnitt diskutiert, vergleiche Abbildung 6-24 und Abbildung 6-25. Dazu werden die Betriebspunkte aus Kapitel 6.3.5 hinsichtlich der Wasserautarkie analysiert. In Abbildung 6-24 wird die Temperatur, auf welche die auf der Kathodenseite der Zelle austretende Luft mittels eines Kondensators gekühlt werden muss, um die DMFC wasserautark betreiben zu können, dargestellt. Diese Temperatur wird als Autarkietemperatur des Systems bezeichnet. Da bei der DMFC vermieden wird, mit aktiv gekühlten Kondensatoren zu arbeiten, ist die minimal einstellbare Kühltemperatur des Kondensators die Umgebungstemperatur des Systems. Ist die Autarkietemperatur des Systems geringer als die Umgebungstemperatur, ist ein wasserautarker Betrieb des Systems nicht möglich. Die Autarkietemperatur beschreibt somit die maximale Umgebungstemperatur, bei der ein wasserautarker Einsatz des DMFC Systems noch möglich ist. In Abbildung 6-25 werden die Ergebnisse der Berechnungen dargestellt, welche Wassermasse von der Kathodenseite auf die Anodenseite zurück befördert werden muss, damit die Wassermasse im System konstant bleibt. Diese Wassermenge wird als zirkulierende Wassermenge im System beschrieben. Zur Erhaltung der Wasserautarkie muss bei der DMFC sämtliches permeiertes Wasser von der Kathodenseite auf die Anodenseite zurück gepumpt werden. Eine höhere Wasserpermeation führt somit direkt zu einer höheren Menge an zirkuliertem Wasser im System.

Abbildung 6-24 verdeutlicht, dass die Autarkietemperatur sämtlicher MEAs mit steigender Zelltemperatur zunimmt. Dieser Anstieg wurde mit [Formel 6-9] linear angenähert ( $R^2 = 90\%$ , Standardschätzfehler = 1 °C).

$$T_{\text{Autarkie}} = -10,7 \text{ [}^\circ\text{C]} + 0,79 \cdot T_{\text{Zelle}} \quad [\text{Formel 6-9}]$$

Nafion und sPAEEN MEAs weisen eine ähnliche Zunahme der Autarkietemperatur mit zunehmender Zelltemperatur auf. Sämtliche Werte der Autarkietemperatur für die sPAEEN und die Nafion MEAs liegen im Bereich der Standardabweichung. Ein deutlicher Einfluss des Membrantyps auf die Autarkietemperatur kann nicht ermittelt werden. Dies liegt daran, dass die Wassermenge, welche das System bei Wasserautarkie verlassen darf bei sämtlichen MEAs vergleichbar ist. Bei der eingestellten Stromdichte von  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  weisen die MEAs Methanolpermeationsstromdichten von 28-37 mA/cm<sup>2</sup> auf. Der Unterschied des Produktwassers aus elektrochemischen Reaktionen der unterschiedlichen MEAs beträgt daher nur circa 5 %. Somit ist die Menge Wasser, die das System verlassen darf für alle Membrantypen vergleichbar. Nur der eingestellte Luftvolumenstrom bestimmt die Autarkietemperatur. Die aus den unterschiedlichen Luftvolumenströmen resultierende Autarkietemperaturen unterscheiden sich nur um 1-2 °C, was im Bereich der

### 6.3 Auswirkungen der sPAEEN MEAs auf den DMFC Systembetrieb

Standardabweichung liegt. Der Einfluss des Membrantyps auf die Autarkietemperatur eines DMFC Systems ist somit weitaus geringer als der Einfluss der Zelltemperatur.

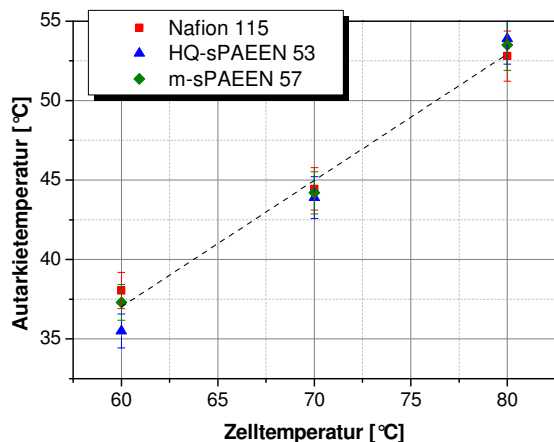


Abbildung 6-24: Autarkietemperatur des DMFC Systems von MEAs mit Nafion 115, HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57

Betriebsbedingungen:  $j = 0,1 \text{ A/cm}^2$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,

Kathodenvolumenstrom: vergleiche Abbildung 6-23, 0,5 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Ausgehend von den in Abbildung 6-23 berechneten Betriebspunkten der Nafion und sPAEEN basierten MEAs, wurde die Menge Wasser, die im System zirkuliert werden muss, um einen wasserautarken Betrieb zu erhalten, berechnet, vergleiche Abbildung 6-25 und Tabelle 6-20. Der Anstieg an zirkulierendem Wasser im System wurde für alle Membrantypen linear angenähert ( $R^2 = 90 \%$ , Standardschätzfehler =  $6 \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ ). Dieser Anstieg basiert darauf, dass die Wasserpermeation durch eine MEA mit steigender Zelltemperatur zunimmt, vergleiche Abbildung 6-12. Diese Zunahme kompensiert die Reduktion der Wasserpermeation bei sinkenden Luftvolumenströmen. Abbildung 6-25 zeigt, dass der Einfluss der Zelltemperatur auf die zirkulierende Wassermasse bei sämtlichen MEAs vergleichbar ist, die Unterschiede der Wassermengen sind nahezu konstant. Bei m-sPAEEN 57 und HQ-sPAEEN 53 basierten Systemen muss eine vergleichbare Menge Wasser im System zirkuliert werden um Wasserautarkie zu erhalten. Die zirkulierte Menge Wasser in einem Nafion basierten System ist hingegen circa  $65 \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$  höher als in sPAEEN basierten Systemen. Dieser Unterschied ist darauf zurück zu führen, dass die Systeme im Bereich der Kathodenvolumenströme von  $5 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$  bis  $15 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$  betrieben werden. Aufgrund der unterschiedlichen Wasserpermeationsmechanismen der Membranen weisen sPAEEN MEAs in diesem Bereich der Kathodenvolumenströme eine kleinere Wasserpermeation als Nafion MEAs auf, vergleiche Abbildung 6-19. Die Notwendigkeit DMFC Systeme im Bereich geringer Kathodenvolumenströme zu betreiben, um Zelltemperaturen größer  $60 \text{ °C}$  zu erhalten, führt somit dazu, dass bei Nafion basierten Systemen mehr Wasser im System zirkuliert werden muss als in sPAEEN basierten Systemen.

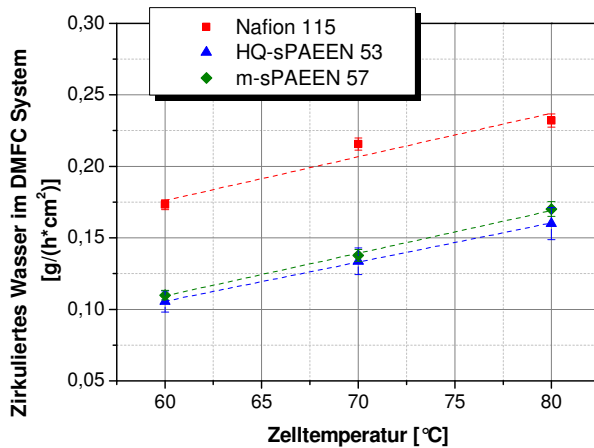


Abbildung 6-25: Zirkuliertes Wasser im DMFC System von MEAs mit Nafion 115, HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57

Betriebsbedingungen:  $j = 0,1 \text{ A/cm}^2$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Kathodenvolumenstrom: vergleiche Abbildung 6-23, 0,5 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 6-20: Fitparameter der Menge zirkulierenden Wassers in Abhängigkeit der Zelltemperatur bei Nafion und sPAEEN Membranen

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
Steigung a [(mg)/(h*cm²)/°C]	3,1	2,7	3,0
b [mg/(h*cm²)]	7,2	-58,5	-69,3

### 6.3.7 Wirkungsgrade eines DMFC Systems

Es wird untersucht, welchen Einfluss die Nutzung von sPAEEN Membranen anstelle von Nafion Membranen auf die Effizienz eines DMFC Systems besitzt. Zu diesem Zweck werden der Methanolnutzungsgrad, der Spannungswirkungsgrad und der Zellwirkungsgrad des DMFC Systems untersucht. Bei der Ermittlung der Wirkungsgrade werden die in Abbildung 6-23 berechneten Betriebspunkte der MEAs angenommen. In Abbildung 6-26 beziehungsweise Tabelle 6-21 ist der Einfluss unterschiedlicher Zelltemperaturen auf den Methanolnutzungsgrad von sPAEEN und Nafion basierten MEAs dargestellt. Der Verlauf der Graphen wird linear angenähert ( $R^2 = 99,9 \%$ , Standardschätzfehler =  $0,03 \%$ ). Anhand der Graphen wurde berechnet, bei welchen Zelltemperaturen sPAEEN MEAs größere Methanolnutzungsgrade als Nafion MEAs aufweisen.

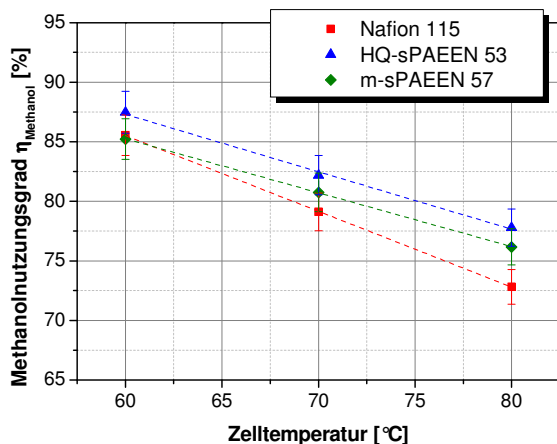


Abbildung 6-26: Auswirkung der Zelltemperatur auf den Methanolnutzungsgrad von MEAs mit Nafion 115, HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57

Betriebsbedingungen:  $j = 0,1 \text{ A/cm}^2$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Kathodenvolumenstrom: vergleiche Abbildung 6-23, 0,5 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 6-21: Fitparameter des Methanolnutzungsgrads in Abhängigkeit der Zelltemperatur bei Nafion und sPAEEN Membranen

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
Steigung a [%/°C]	-0,64	-0,48	-0,45
b [%]	124	116,3	112,4
Zelltemperatur [°C]	-	> 48	> 60
$\eta_{\text{sPAEEN}} > \eta_{\text{Nafion}}$			

Sowohl bei Nafion als auch sPAEEN basierten MEAs sinkt der Methanolnutzungsgrad mit zunehmender Zelltemperatur. Durch die höhere Zelltemperatur steigt die Methanolpermeation durch die Membran, der Methanolnutzungsgrad nimmt ab. Abbildung 6-26 zeigt, dass HQ-sPAEEN 53 MEAs aufgrund ihrer geringeren Methanolpermeation durchschnittlich 2 % höhere Methanolnutzungsgrade aufweisen als m-sPAEEN 57 MEAs. Dieser Unterschied ist im Bereich der untersuchten Zelltemperaturen nahezu konstant. Der Methanolnutzungsgrad der Nafion MEAs sinkt im Vergleich zu den sPAEEN MEAs mit zunehmender Zelltemperatur stärker ab. Dies führt dazu, dass der Methanolnutzungsgrad Nafion basierter MEAs im Bereich höherer Zelltemperaturen bis zu 5 % geringer ist als der Nutzungsgrad von sPAEEN basierten MEAs. Bezüglich des Brennstoffnutzungsgrads ist die Nutzung von sPAEEN Membranen anstelle von Nafion Membranen daher vor allem im Bereich hoher Zelltemperaturen sinnvoll.

Neben dem Methanolnutzungsgrad wird der Einfluss der Zelltemperatur auf den Spannungswirkungsgrad der Nafion und sPAEEN basierten MEAs betrachtet, vergleiche Abbildung 6-27 und Tabelle 6-21. Der Anstieg des Spannungswirkungsgrads wird linear angenähert ( $R^2 = 85 \%$ , Standardschätzfehler = 0,3 %).



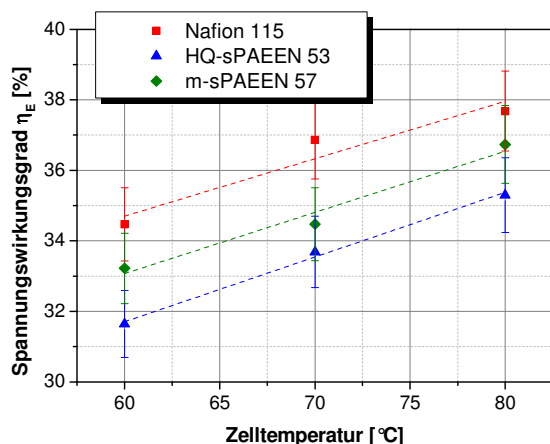


Abbildung 6-27: Auswirkung der Zelltemperatur auf den Spannungswirkungsgrad von MEAs mit Nafion 115, HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57

Betriebsbedingungen:  $j = 0,1 \text{ A/cm}^2$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Kathodenvolumenstrom: vergleiche Abbildung 6-23, 0,5 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 6-22: Fitparameter des Spannungswirkungsgrads in Abhängigkeit der Zelltemperatur bei Nafion und sPAEEN Membranen

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
Steigung a [%/°C]	0,16	0,18	0,17
b [%]	24,9	20,7	22,6

Abbildung 6-27 verdeutlicht, dass der Spannungswirkungsgrad sämtlicher MEAs mit steigender Zelltemperatur ansteigt, vergleiche Abbildung 6-11. Der Anstieg des Spannungswirkungsgrads bei zunehmender Zelltemperatur ist bei sämtlichen MEAs vergleichbar. Dies führt dazu, dass Nafion basierte MEAs einen konstant höheren Spannungswirkungsgrad als m-sPAEEN 57 MEAs, circa 1,5 %-Punkte, und als HQ-sPAEEN 53 MEAs, circa 3 %-Punkte, besitzen. Die Nutzung von sPAEEN Membranen anstelle von Nafion Membranen führt somit, unabhängig von der Zelltemperatur, zu einer Reduktion des Spannungswirkungsgrads.

Ausgehend von den ermittelten Spannungswirkungsgraden und den Methanol-nutzungsgraden werden die Zellwirkungsgrade der Nafion und sPAEEN MEAs ermittelt. Dabei wird die Abhängigkeit des Zellwirkungsgrads von der Zelltemperatur analysiert, vergleiche Abbildung 6-28 und Tabelle 6-23. Der Verlauf des Zellwirkungsgrads wird für alle MEAs linear angenähert ( $R^2 = 75 \%$ , Standardschätzfehler =  $0,3 \%$ ). Anhand der ermittelten Gleichung wurde die theoretische Zelltemperatur ermittelt, bei der sPAEEN MEAs größere Zellwirkungsgrade aufweisen als Nafion MEAs.

## 6.4 Charakterisierung Membranverbund aus Nafion und sPAEEN

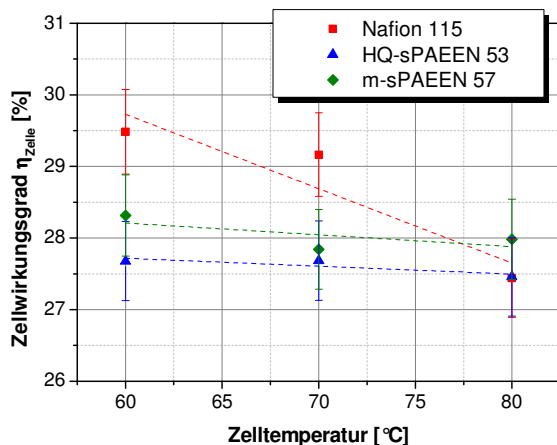


Abbildung 6-28: Auswirkung der Zelltemperatur auf den Zellwirkungsgrad von MEAs mit Nafion 115, HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57

Betriebsparameter:  $j = 0,1 \text{ A/cm}^2$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,

Kathodenvolumenstrom: vergleiche Abbildung 6-23, 0,5 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 6-23: Fitparameter des Zellwirkungsgrads in Abhängigkeit der Zelltemperatur bei Nafion und sPAEEN Membranen

	Nafion 115	HQ-sPAEEN 53	m-sPAEEN 57
Steigung a [%/°C]	-0,120	-0,012	-0,016
Achsenabschnitt b [%]	35,9	28,4	29,2
Zelltemperatur [°C]	-	> 80	> 77
$\eta_{\text{sPAEEN}} > \eta_{\text{Nafion}}$	-	-	-

Der Zellwirkungsgrad  $\eta_{\text{Gesamt}}$  der sPAEEN basierten MEAs weist keine Abhängigkeit von der Zelltemperatur auf, die Werte des Zellwirkungsgrads sind konstant. Die Abnahme des Methanolnutzungsgrads bei zunehmender Zelltemperatur wird durch den zunehmenden Spannungswirkungsgrad der sPAEEN MEAs kompensiert. Die Berechnungen zeigen, dass der durchschnittliche Zellwirkungsgrad der m-sPAEEN 57 MEAs circa 0,5 %-Punkte höher ist als der Wirkungsgrad der HQ-sPAEEN 53 MEAs. Dieser Unterschied liegt jedoch im Bereich der Standardabweichung, so dass kein signifikanter Unterschied zwischen sPAEEN basierten MEAs hinsichtlich des Zellwirkungsgrads festgestellt werden kann. Nafion MEAs zeigen im Gegensatz zu sPAEEN MEAs eine Abnahme des Zellwirkungsgrads bei zunehmender Zelltemperatur. Die Abnahme des Methanolnutzungsgrads überwiegt die Zunahme des Spannungswirkungsgrads. Trotz dieser Temperaturabhängigkeit sind die Zellwirkungsgrade von Nafion basierten MEAs im Bereich anwendungsrelevanter Zelltemperaturen stets höher als die von sPAEEN basierten MEAs. Eine Verbesserung des Zellwirkungsgrads bei Zelltemperaturen unter 75 °C durch die Nutzung von sPAEEN Membranen anstelle von Nafion 115 Membranen ist demzufolge nicht möglich.

## 6.4 Charakterisierung Membranverbund aus Nafion und sPAEEN

In Kapitel 5.5 wurde die Herstellung von Membranverbünden aus Nafion und sPAEEN Membranen beschrieben. Die Ergebnisse der Untersuchung dieser Membranverbünde

werden in diesem Kapitel dargestellt. Bei den verwendeten Membranverbünden handelt es sich um Kombinationen aus HQ-sPAEEN 56 und Nafion 1135 und m-sPAEEN 60 und Nafion 1135 Membranen. Der Einsatz von niedrig sulfonierten Membranen wie HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57 stellt sich hinsichtlich der Zellspannung als nachteilig heraus. Bei einer Zelltemperatur von 70 °C, einem Kathodenvolumenstrom von 30 ml/(min\*cm<sup>2</sup>) und einer Stromdichte von 100 mA/cm<sup>2</sup> konnten maximale Zellspannungen von 300 mV erreicht werden. Diese Zellspannung wurde für eine technische Anwendung der DMFC als zu gering eingestuft, so dass die Membranverbünde mit gering sulfonierten sPAEEN Membranen hier nicht weiter untersucht werden. Um geringe Methanolpermeationsraten zu erhalten werden keine hochsulfonierten Membranen, wie HQ-sPAEEN 59 und m-sPAEEN 63 eingesetzt, vergleiche Abbildung 6-13. Die Untersuchung der Membranverbünde wird mit einer 1 M Methanollösung durchgeführt um das Potential des Membranverbunds hinsichtlich einer geringen Methanolpermeation zu verdeutlichen. In einer ersten Untersuchung wird der Einfluss der Zelltemperatur auf die Zellspannung von Membranverbund basierten MEAs (Verbund-MEAs) mit dem Einfluss auf sPAEEN basierte MEAs (Einzelmembran-MEA) verglichen, vergleiche Abbildung 6-29 und Tabelle 6-24. Die Zunahme der Zellspannung wird mit einer linearen Funktion angenähert, vergleiche Kapitel 6.2 ( $R^2 = 75\%$ , Standardschätzfehler= 15 mV).

Tabelle 6-24: Fitparameter der Abhängigkeit der Spannung von der Zelltemperatur von Membranverbund basierten MEAs und Einzelmembran basierten MEAs

	HQ-sPAEEN 56:		m-sPAEEN 60:	
	Einzel	Verbund	Einzel	Verbund
Steigung a [mV/°C]	5,3	2,5	2,7	4,4
b [mV]	80,7	261,9	293,1	133,3

Abbildung 6-29 und Tabelle 6-24 verdeutlichen, dass der Anstieg der Zellspannung mit der Zelltemperatur bei Einzelmembran-MEAs und Verbund-MEAs unterschiedlich ist. Während die HQ-sPAEEN 56 basierte Einzelmembran-MEA eine starke Zunahme der Zellspannung aufweist, ist die Steigung der m-sPAEEN 60 basierten Einzelmembran-MEA geringer als die des Membranverbunds. Ein klarer Einfluss des Membranverbunds auf die Spannungs-Temperaturabhängigkeit einer MEA ist somit nicht erkennbar. Jedoch sind die Zellspannungen der Einzelmembran-MEAs im Bereich der untersuchten Temperaturen entweder gleich oder höher als die Zellspannungen der Membranverbund-MEAs. Demzufolge nimmt die Zellspannung einer MEA durch Nutzung von Membranverbünden anstelle einzelner sPAEEN Membranen ab. Da die Zellspannung der Membranverbund-MEAs bei Zelltemperaturen über 60 °C jedoch über 400 mV liegen, ist ein Einsatz dieser MEAs in technischen Anwendungen der DMFC möglich.

## 6.4 Charakterisierung Membranverbund aus Nafion und sPAEEN

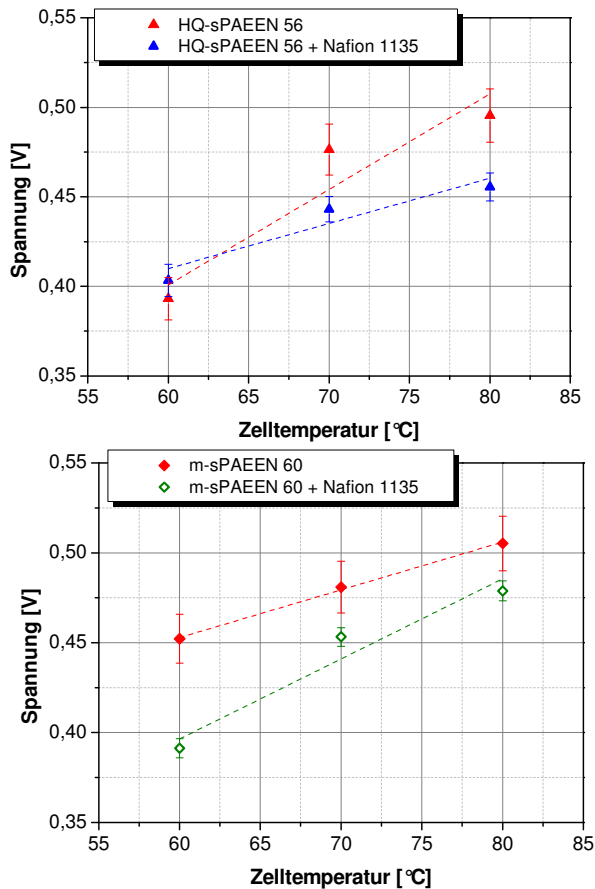


Abbildung 6-29: Spannung einer Doppelmembranverbund-MEA im Vergleich zu sPAEEN basierten MEAs

Betriebsbedingungen:  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Kathodenvolumenstrom =  $30 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Um die Ursache der niedrigeren Zellspannung der Membranverbund-MEAs gegenüber den Einzelmembran-MEAs zu analysieren, wurden Impedanzmessungen der MEAs angefertigt. Diese wurden zusätzlich mit Impedanzmessungen von Nafion 1135 basierten MEAs verglichen, vergleiche Abbildung 6-30. In Tabelle 6-25 sind die anhand [Formel 3-3] berechneten Zellspannungsunterschiede und die tatsächlich im Betrieb eintretenden Zellspannungsunterschiede zwischen Membranverbund- und Einzelmembran MEAs miteinander verglichen. Zusätzlich wird der Vorwiderstand der Membranverbund-MEAs der Summe einer Nafion 1135 MEA und dem Membranwiderstand einer einzelnen sPAEEN Membran gegenübergestellt, vergleiche Membranwiderstände in Tabelle 4-2.

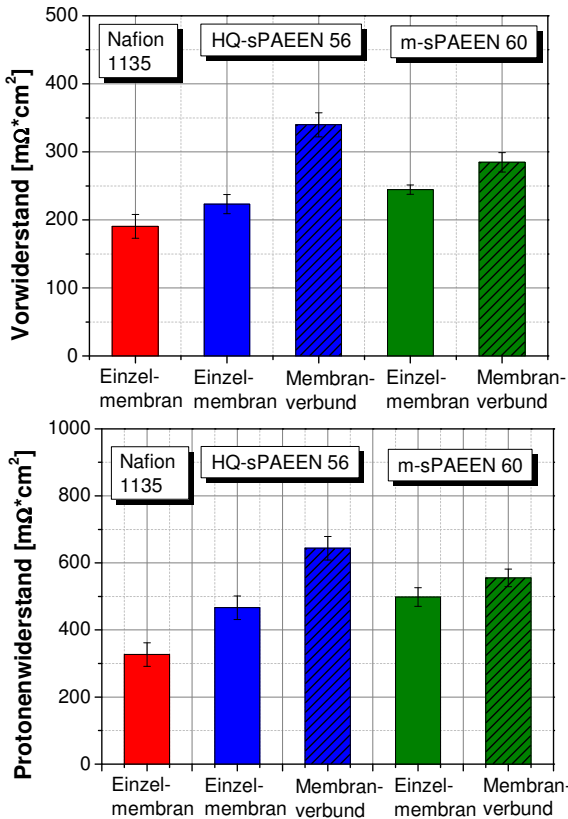


Abbildung 6-30: Impedanzmessung der Membranverbund-MEAs im Vergleich zu sPAEEN und Nafion 1135 basierten MEAs

Betriebsbedingungen: T= 70 °C, Anodenvolumenstrom= 0,066 ml/(min\*cm²),  
Kathodenvolumenstrom= 11 ml/(min\*cm²), 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 6-25: Spannungsänderung aufgrund von Änderung der MEA-Widerstände durch Verwendung eines Membranverbunds bei 70 °C

	Spannungsänderung [mV]		Vorwiderstand [mΩ*cm²]	
	Rechn.	Versuch	Verbund	Summe
HQ-sPAEEN 56	-20	-30	340	240
m-sPAEEN 60	-10	-25	290	250

Abbildung 6-30 verdeutlicht, dass sowohl die Vor- als auch die Protonenwiderstände der Membranverbund-MEAs höher sind, als die Widerstände der Einzelmembran-MEAs. Diese Erhöhung der Widerstände führt zu einer Reduktion der Zellspannung. Diese entspricht jedoch nur zu 40-70 % der im Versuch ermittelten Spannungsunterschiede. Demzufolge basiert die niedrigere Zellspannung des Membranverbunds gegenüber der Einzelmembran-MEA nicht nur auf einem höheren Vor- und Protonenwiderstand, sondern auch auf einem Effekt, der durch die Impedanzmessung nicht erfasst wird.

## 6.4 Charakterisierung Membranverbund aus Nafion und sPAEEN

Der höhere Vorwiderstand des Membranverbunds basiert nicht nur auf der Steigerung der Gesamtmembrandicke sondern auch auf dem zusätzlichen Kontakt zwischen sPAEEN und Nafion Membran. So ist die Summe des Vorwiderstands der Nafion 1135 basierten Einzelmembran-MEA und dem Flächenwiderstand einer sPAEEN Membran kleiner als der Vorwiderstand der Membranverbund-MEAs, vergleiche Tabelle 6-25. Diese zusätzlichen Vorwiderstände des Membranverbunds basieren auf der Kontaktschicht zwischen Nafion und sPAEEN Membran. Abbildung 6-30 zeigt zudem, dass der Protonenwiderstand der Membranverbund-MEAs und der Einzelmembran-MEAs unterschiedlich sind, obwohl der Protonenwiderstand nur vom Protonenübergang zwischen Membran und Katalysatorschicht beeinflusst wird. Jedoch kann durch die zusätzliche Kontaktschicht zwischen den Membranen der Protonenübergang in die Katalysatorschicht verändert werden, wodurch der Protonenwiderstand der MEA beeinflusst werden kann.

Die Membranverbünde wurden mit dem Ziel entwickelt hohe DMFC Wirkungsgrade zu erzielen. Zu diesem Zweck müssen sie gegenüber Nafion 115 konkurrenzfähig sein. Daher wurden die Auswirkungen der Nutzung der Membranverbünde anstelle von Nafion 115 Membranen auf den Zellbetrieb einer DMFC untersucht. In einem ersten Schritt wurde die Zellspannung von Nafion und Membranverbund basierten MEAs verglichen, vergleiche Abbildung 6-31 und Tabelle 6-26. Auch in diesem Fall wurde der Anstieg der Zellspannung mit einer linearen Funktion angenähert ( $R^2 = 90 \%$ , Standardschätzfehler= 5 mV).

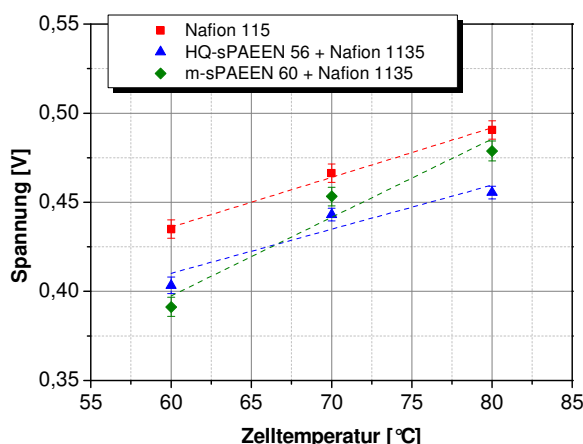


Abbildung 6-31: Spannung einer Membranverbund-MEA im Vergleich zu einer Nafion basierten MEA

Betriebsbedingungen:  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ , Anodenvolumenstrom=  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Kathodenvolumenstrom=  $30 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 6-26: Fitparameter der Spannung in Abhängigkeit von der Zelltemperatur bei Nafion MEAs und Membranverbund basierten sPAEEN Membranen

	Nafion 115	Membranverbund: HQ-sPAEEN 56	Membranverbund: m-sPAEEN 60
Steigung a [mV/°C]	2,8	2,5	4,4
b [mV]	268,9	261,9	133,3

Die Abbildung und die Tabelle verdeutlichen, dass die Zellspannungen der Nafion MEAs und der HQ-sPAEEN 56 Membranverbund-MEAs im gleichen Verhältnis mit steigender Temperatur zunehmen. Die Abhängigkeit der Zellspannung von der Zelltemperatur ist somit vergleichbar. Die Nafion MEAs besitzen dabei eine circa 25 mV höhere Zellspannung als die Membranverbund-MEAs, was zu höheren Spannungswirkungsgraden führt, vergleiche Tabelle 6-27. Die m-sPAEEN 60 basierten Membranverbünde zeigen hingegen einen stärkeren Anstieg der Zellspannung gegenüber Nafion 115 MEAs. Im Bereich der untersuchten Zelltemperaturen ist die Zellspannung der Membranverbund-MEAs jedoch stets niedriger als die Zellspannung der Nafion MEAs. Dies führt dazu, dass die Spannungswirkungsgrade der Membranverbünde geringer sind als die Spannungswirkungsgrade der Nafion 115 basierten MEAs.

Tabelle 6-27: Spannungswirkungsgrad der Membranverbünde

	Nafion 115	Membranverbund: HQ-sPAEEN 56	Membranverbund: m-sPAEEN 60
Spannungswirkungsgrad [%]	36-40	33-37	32-39

In Tabelle 6-28 sind die MEA-Widerstände der Membranverbünde mit den Widerständen der Nafion basierten MEAs verglichen. Zudem sind die aus den Widerstandunterschieden resultierende Unterschiede der Zellspannung bei 70 °C und 100 mA/cm<sup>2</sup> berechnet. Gemäß der Tabelle können die höheren Zellspannungen der Nafion 115 MEAs auf die geringeren MEA-Widerstände gegenüber den Membranverbünden zurückgeführt werden. Die berechnete Zellspannungsunterschiede entsprechen, unter Berücksichtigung der Standardabweichung, der in Abbildung 6-31 ermittelten Zellspannungsunterschiede bei 70 °C Zelltemperatur. Demzufolge sind die geringeren Zellspannungen der Membranverbünde nur auf erhöhte Vor- und Protonenwiderstände der MEAs zurück zu führen.

Tabelle 6-28: MEA-Widerstände der Membranverbünde

	Nafion 115	Membranverbund: HQ-sPAEEN 56	Membranverbund: m-sPAEEN 60
Vorwiderstand [ $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	210	320	290
Protonenwiderstand [ $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	520	680	520
$U_{\text{Nafion}} - U_{\text{Verbund}}$ [V]	-	-17	-10

Neben der Zellspannung wird untersucht welche Auswirkung der Einsatz der Membranverbünde anstelle von Nafion 115 Membranen auf die Wasserpermeation durch eine MEA hat. Zu diesem Zweck wurde die Wassermenge im Kathodenabgas der unterschiedlichen MEAs bei variabler Zelltemperatur gemessen, vergleiche Abbildung 6-32. Während der Messungen wurde ein exponentieller Anstieg der Wassermenge im Kathodenabgas festgestellt, der mittels [Formel 6-5] in Tabelle 6-29 angenähert wurde ( $R^2 = 99,9\%$ ). Dieser Effekt ist auf den Anstieg des Wasserpartialdrucks mit der Zelltemperatur zurückzuführen. Dies wurde bereits in Kapitel 6.2 näher erläutert. In Tabelle 6-29 sind ebenfalls die Unterschiede der Wasserpermeation zwischen Membranverbund- und Nafion 115 MEAs dargestellt.

## 6.4 Charakterisierung Membranverbund aus Nafion und sPAEEN

Die Abbildung verdeutlicht, dass der Anstieg der Wasserpermeation der m-sPAEEN 60 basierten Membranverbund-MEAs und der Nafion MEAs bei steigender Zelltemperatur vergleichbar ist. Dabei besitzen die m-sPAEEN Membranverbund-MEAs im gesamten Bereich der untersuchten Zelltemperaturen eine geringere Wasserpermeation als die Nafion 115 MEAs. Der Anstieg der Wasserpermeation der HQ-sPAEEN 56 Membranverbünde fällt hingegen geringer aus als der Anstieg der Nafion 115 MEAs. Im Bereich der untersuchten Zelltemperaturen weisen die HQ-sPAEEN Membranverbund-MEAs daher eine deutlich geringere Wasserpermeation als Nafion 115 MEAs auf. Hinsichtlich der Wasserpermeation ist demzufolge die Verwendung von Membranverbünden anstelle von reinen Nafion MEAs vorteilhaft.

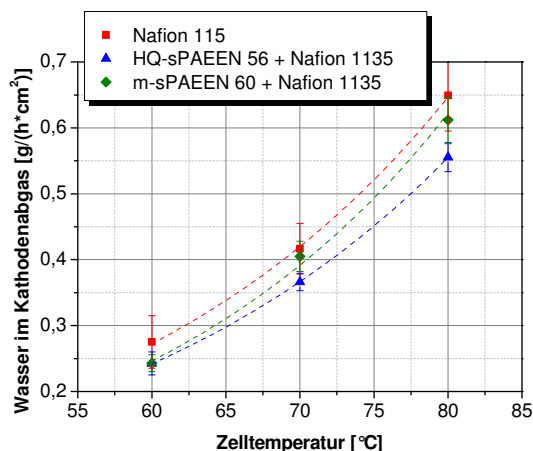


Abbildung 6-32: Wasserpermeation durch eine Membranverbund-MEA im Vergleich zu einer Nafion basierten MEA

Betriebsbedingungen:  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Kathodenvolumenstrom =  $30 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 6-29: Fitparameter der Wasserpermeation in Abhängigkeit von der Zelltemperatur bei Nafion MEAs und Membranverbund basierten sPAEEN Membranen

	Nafion 115	Membranverbund: HQ-sPAEEN 56	Membranverbund: m-sPAEEN 60
$A_1 \text{ [mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)]$	20,3	20,6	15,3
$T_1 \text{ [°C]}$	23,2	24,1	21,6
Reduktion Wasserpermeation	-	30-90 $\text{mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$	25 $\text{mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$

Es wurde bereits in Kapitel 6.3.2 gezeigt, dass einzelne sPAEEN Membranen mit einer Dicke von  $40 \mu\text{m}$  eine geringere Methanolpermeation als eine  $127 \mu\text{m}$  dicke Nafion Membran aufweisen. Durch die Nutzung eines sPAEEN basierten Membranverbunds mit einer Gesamtdicke von  $130 \mu\text{m}$  anstelle der einzelnen sPAEEN Membranen sollte eine weitere Reduzierung der Methanolpermeation erreicht werden. Um dies zu überprüfen wird die Methanolpermeation der Membranverbünde bei unterschiedlichen Zelltemperaturen ermittelt und mit Nafion MEAs verglichen, vergleiche Abbildung 6-33 und Tabelle 6-30. Der Anstieg der Methanolpermeation wird im Bereich zwischen  $60$  und  $80 \text{ °C}$  linear angenähert



( $R^2 = 96,5 \%$ , Standardschätzfehler =  $3 \text{ mA/cm}^2$ ). In Tabelle 6-31 sind zudem die Unterschiede der Methanolpermeationsraten und die Methanolnutzungsgrade der unterschiedlichen MEAs dargestellt.

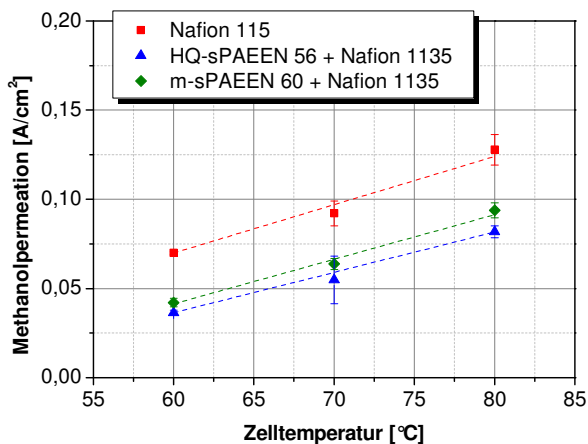


Abbildung 6-33: Methanolpermeation durch eine Membranverbund-MEA im Vergleich zu einer Nafion basierten MEA

Betriebsbedingungen:  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ , Anodenvolumenstrom =  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Kathodenvolumenstrom =  $30 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 6-30: Fitparameter der Methanolpermeation in Abhängigkeit von der Zelltemperatur bei Nafion MEAs und Membranverbund basierten sPAEEN Membranen

	Nafion 115	Membranverbund: HQ-sPAEEN 56	Membranverbund: m-sPAEEN 60
Steigung a [ $\text{mA}/^\circ\text{C}$ ]	2,7	2,3	2,5
b [mA]	-92,5	-99,5	-108,7

Die Membranverbund-MEAs zeigen wie die Nafion MEAs einen kontinuierlichen Anstieg der Methanolpermeation mit steigender Temperatur. Der Anstieg der Methanolpermeation ist bei Membranverbund-MEAs und Nafion 115 MEAs vergleichbar. Die absoluten Permeationsraten der Membranverbund-MEAs sind jedoch geringer als die der Nafion basierten MEAs, vergleiche Tabelle 6-31. Durch den geringen Permeationskoeffizienten der sPAEEN Membranen und die höhere Dicke des Membranverbunds kann die Methanolpermeation der MEA gegenüber Nafion basierten MEAs verringert werden. Während die Nutzung von einzelnen sPAEEN Membranen anstelle von Nafion 115 aufgrund der geringen Membrandicke nur zu einer geringen Reduktion der Methanolpermeation führt, vergleiche Abbildung 6-7, kann die Methanolpermeation einer DMFC durch Verwendung der Membranverbünde entscheidend verändert werden. Dies führt bei der vorliegenden Stromdichte von  $100 \text{ mA/cm}^2$  zu 10-15 %-Punkten höheren Methanolnutzungsgraden.

## 6.4 Charakterisierung Membranverbund aus Nafion und sPAEEN

Tabelle 6-31: Unterschiede der Methanolpermeation von Nafion und Membranverbund basierten MEAs

	Nafion 115	Membranverbund: HQ-sPAEEN 56	Membranverbund: m-sPAEEN 60
Differenz Nafion-Verbund [mA/cm <sup>2</sup> ]	0	40	30
Methanolnutzungsgrad [%]	43-58	55-73	52-70

Ausgehend von den in Abbildung 6-16 und Abbildung 6-18 ermittelten Daten wurde der Zellwirkungsgrad der Membranverbund-MEA und der Nafion basierten MEAs berechnet, vergleiche Abbildung 6-34 und Tabelle 6-32. Die Abhängigkeit des Zellwirkungsgrads von der Zelltemperatur wurde linear angenähert ( $R^2 = 92,0 \%$ , Standardschätzfehler= 0,3 %). Tabelle 6-33 verdeutlicht den Unterschied der Zellwirkungsgrade der unterschiedlichen MEAs.

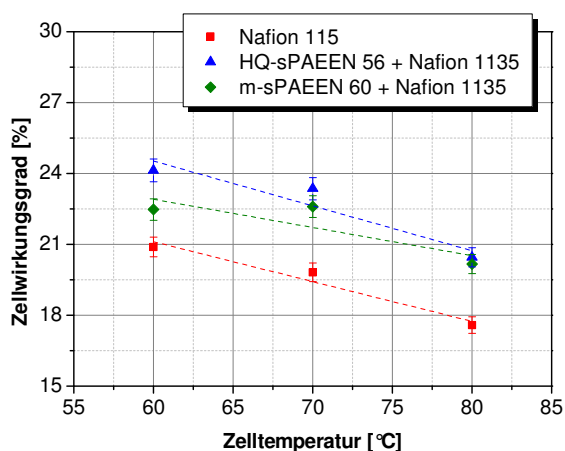


Abbildung 6-34: Zellwirkungsgrad einer Membranverbund-MEA im Vergleich zu einer Nafion basierten MEA

Betriebsbedingungen:  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ , Anodenvolumenstrom=  $0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , 1 M Methanollösung, Kathodenvolumenstrom=  $30 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , Umgebungsdruck

Tabelle 6-32: Fitparameter des Zellwirkungsgrads in Abhängigkeit von der Zelltemperatur bei Nafion MEAs und Membranverbund basierten sPAEEN Membranen

	Nafion 115	Membranverbund: HQ-sPAEEN 56	Membranverbund: m-sPAEEN 60
Steigung a [%/ °C]	-0,17	-0,19	-0,12
b [%]	31,2	35,9	30,1

Die Abbildung zeigt, dass die Zellwirkungsgrade sämtlicher untersuchten MEAs bei zunehmender Zelltemperatur fallen. Bei den verwendeten Betriebsbedingungen überwiegt die Abnahme des Methanolnutzungsgrads gegenüber der Zunahme des Spannungswirkungsgrads. Hohe Zelltemperaturen wie  $80 \text{ °C}$  sind daher aufgrund geringerer Zellwirkungsgrade nachteilig. Die Abbildung zeigt, dass HQ-sPAEEN 56 basierte

Membranverbünde eine vergleichbare Abnahme des Zellwirkungsgrads wie Nafion 115 basierte MEAs aufweisen, während der Zellwirkungsgrad von m-sPAEEN 60 basierten Membranverbünden weniger abhängig von der Zelltemperatur ist. Beide Membranverbünde weisen jedoch im gesamten Bereich der untersuchten Zelltemperaturen höhere Zellwirkungsgrade auf als Nafion basierte MEAs, vergleiche Tabelle 6-33. Durch Nutzung der Membranverbünde anstelle von Nafion 115 ist somit eine Erhöhung des Zellwirkungsgrads einer DMFC möglich

Tabelle 6-33: Veränderung des Zellwirkungsgrads durch Verwendung eines Membranverbunds anstelle von Nafion

	Membranverbund: HQ-sPAEEN 56	Membranverbund: m-sPAEEN 60
Veränderung Zellwirkungsgrad	+3 %	+ 1,5-3 %

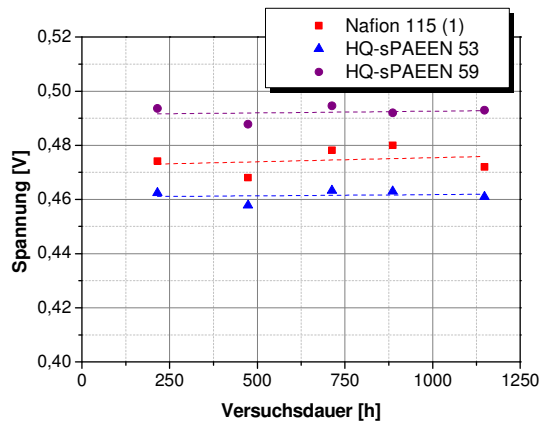
### 6.5 Langzeitverhalten von sPAEEN basierten MEAs

Um Membranen und MEAs in DMFC Systemen unter ökonomischen Gesichtspunkten verwenden zu können, müssen diese eine hohe Langzeitstabilität aufweisen. Aus diesem Grund werden Nafion und sPAEEN basierte MEAs hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität verglichen. Die MEAs wurden für 1150 Stunden mit einer Stromdichte von  $100 \text{ mA/cm}^2$  belastet. Zur Regeneration der MEAs wurde im Abstand von 150-200 Stunden der Strom abgeschaltet. Anschließend wurde für eine Minute die Reaktandenversorgung unterbrochen, so dass kein Zellpotential zwischen Anode und Kathode anlag. Das Anodenmedium wurde während dieses Vorgangs nicht abgelassen, die Methanollösung verblieb in der MEA. Im Anschluss an diesen Schritt wurden die MEAs für 5 Minuten bei Leerlaufspannung betrieben. Nach der Regenerationsphase wurde von allen MEAs eine U-j-Kennlinie aufgenommen. Die ermittelten Werte für  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  aus diesen Kennlinien wurden in Abbildung 6-35 über dem Regenerationszeitpunkt aufgetragen. Nach der Ermittlung der U-j-Kennlinie wurde erneut eine Stromdichte von  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  für sämtliche Zellen eingestellt und diese bis zum nächsten Regenerationszyklus konstant gehalten. Bei jedem Versuch wurden jeweils zwei sPAEEN basierte MEAs und eine Nafion 115 MEA als Referenz vermessen. Aus diesem Grund sind in Abbildung 6-35 zwei Messungen mit Nafion basierten Zellen dargestellt. In Tabelle 6-34 sind die Alterungsraten der MEAs aufgetragen. Der erste Wert bezieht sich auf den durchschnittlichen Zellspannungsabfall innerhalb von 1150 Stunden, der Wert in der Klammer entspricht der durchschnittlichen Zellspannungsabnahme innerhalb von 900 Stunden. In Untersuchungen, die an anderer Stelle am Institut durchgeführt wurden, wurde festgestellt, dass die durchschnittliche Alterungsrate eines DMFC Systems, welches für 16000 Stunden mit einem Lastprofil einer Hubwagenanwendung betrieben wurde, circa  $10 \mu\text{V/h}$  beträgt. Dieser Wert dient als Referenz für eine durchschnittliche Alterung einer MEA.

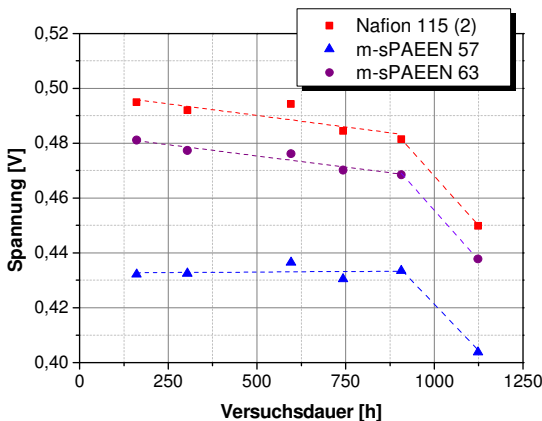
Wie Abbildung 6-35 verdeutlicht, ist die Zellspannung der HQ-sPAEEN 59 basierten MEA höher als die der Nafion MEA. Diese HQ-sPAEEN Membranen werden in Kapitel 6.3 jedoch nicht mit Nafion 115 verglichen, weil deren Methanolnutzungsgrad bei  $100 \text{ mA/cm}^2$  und einer 1 M Methanollösung 3-5 %-Punkte niedriger ist. Da das Ziel dieser Arbeit die Verminderung

6.5 Langzeitverhalten von sPAEEN basierten MEAs

der Methanolpermeation ist, wurde die Nutzung der HQ-sPAEEN 59 in einem DMFC System nicht weiter verfolgt.



Zellspannung von HQ-sPAEEN und Nafion basierten MEAs



Zellspannung von m-sPAEEN und Nafion basierten MEAs

Abbildung 6-35: Langzeitmessung der sPAEEN basierten MEAs im Vergleich zu Nafion basierten MEAs

Betriebsbedingungen: T= 70 °C, j= 100 mA/cm<sup>2</sup>, Anodenvolumenstrom= 0,22 ml/(min\*cm<sup>2</sup>), Kathodenvolumenstrom= 36,5 ml/(min\*cm<sup>2</sup>), 1 M Methanollösung, Umgebungsdruck

Tabelle 6-34: Alterungsrate von sPAEEN und Nafion basierten MEAs

	DMFC System	HQ-53	HQ-59	Naf.115 (1)	m-57	m-63	Naf.115 (2)
Alterungsrate [µV/h]	10	1,3	0,5	1,9	24,7 (-1,4)	37,7 (13,9)	39,2 (15,0)

Tabelle 6-34 und Abbildung 6-35 verdeutlichen, dass HQ-sPAEEN basierte MEAs eine vergleichsweise geringe Alterungsrate besitzen. Die Zellspannung bleibt nahezu konstant, es treten kaum Degradationserscheinungen auf. Auch die in dieser Untersuchung verwendete Nafion 115 (1) basierte MEA zeigte eine niedrige Alterungsrate und somit wenig Alterungserscheinungen. Im Gegensatz dazu weisen sowohl die Nafion 115 (2) als auch die

m-sPAEEN basierten MEAs starke Degradationserscheinungen auf. So ist die Alterungsrate sämtlicher MEAs 2,5-4 fach größer als die Alterungsrate des DMFC Systems. Diese hohe Alterungsrate ist hauptsächlich auf den starken Abfall der Spannung zwischen 900 und 1150 Stunden zurückzuführen. Innerhalb von 250 Stunden sinkt die Zellspannung um bis zu 50 mV ab, während sie zuvor innerhalb von 900 Stunden nur um 15 mV fiel. Jedoch weisen die m-sPAEEN 63 MEA und die Nafion 115 (2) MEA auch in dem Versuchszeitraum von 0 bis 900 Stunden hohe Alterungsraten auf. Eine eingeschränkte Lebensdauer dieser MEAs ist die mögliche Folge.

Um zu ermitteln, ob es sich bei der in Abbildung 6-35 festgestellten Alterung um reversible oder irreversible Alterung handelt, wurden am Ende der Langzeitversuche standardisierte, das heißt. per automatischem Teststand, U-j-Kennlinien der MEAs ermittelt und mit U-j-Kennlinien der frischen MEAs verglichen. Aus den U-j-Kennlinien sind die Zellspannungen der Stromdichte  $100 \text{ mA/cm}^2$  in Tabelle 6-35 dargestellt. Um die U-j-Kennlinien der MEAs automatisch ermitteln zu können wird der Teststand gewechselt. Während dieses Umbaus wurde die Zelle auf Raumtemperatur abgekühlt und die Anodenseite der MEAs belüftet.

Tabelle 6-35: Zellspannung von Nafion und sPAEEN MEA bei 0 und 1150 Stunden Versuchsdauer

	HQ-53	HQ-59	Naf.115 (1)	m-57	m-63	Naf.115 (2)
T= 0 h	0,445	0,473	0,456	0,415	0,447	0,478
T=1150 h	0,462	0,472	0,473	0,437	0,463	0,480

Die Abbildung und die Tabelle verdeutlichen, dass sämtliche Zellspannungen der MEAs bei Versuchsende entweder gleich geblieben oder gestiegen sind. Somit kann die in Abbildung 6-35 beobachtete Degradation der MEAs nicht durch die ermittelten Zellspannungen bei Versuchsende bestätigt werden. Dies lässt darauf schließen, dass es sich um eine reversible Alterung der MEAs handelt. Diese wird durch die Belüftung der Anode beim MEA-Ausbau, der Ermittlung von 21 U-j-Kennlinien und dem siebenmaligen Aufheizen beziehungsweise Abkühlen der Zelle regeneriert, vergleiche Kapitel 3.3.1. Im Gegensatz dazu ist die während den Alterungsversuchen durchgeführte Regeneration der MEAs, Abschaltung des Stroms, Ausschalten der Reaktandenversorgung und Ermittlung von nur einer U-j-Kennlinie, nicht ausreichend, um die reversiblen Alterungseffekte der Zelle vollständig zu regenerieren.

Um die Ursache für die höhere Zellspannung der gealterten MEAs im Vergleich zu frischen MEAs zu ergründen wird der Vor- und Protonenwiderstand der neuen und gealterten HQ-sPAEEN MEAs per Impedanzanalyse ermittelt, vergleiche Tabelle 6-36. Die berechneten Zellspannungen, die aus dem Unterschied der Widerstände resultieren, basieren auf einer Stromdichte von  $100 \text{ mA/cm}^2$ .

## 6.5 Langzeitverhalten von sPAEEN basierten MEAs

Tabelle 6-36: Einfluss der Langzeitbelastung auf MEA-Widerstände von HQ-sPAEEN und Nafion basierten MEAs

	HQ-53		HQ-59		Naf.115 (1)	
	0 h	1150 h	0 h	1150 h	0 h	1150 h
Vorwiderstand [ $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	14,8	13,9	10,1	10,7	13,7	14,7
Protonenwiderstand [ $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	33,1	25,6	27,1	18,6	26,9	25,4
Differenz Spannung [mV]	+ 6		+ 3		+/- 0	

Die Abbildung und die Tabelle zeigen, dass der Vorwiderstand der HQ-sPAEEN 59 und der Nafion 115 basierten MEA im Versuchszeitraum ansteigen. Im gleichen Zeitraum verringert sich hingegen der Vorwiderstand der HQ-sPAEEN 53. Ein einheitlicher Trend des Vorwiderstands gegenüber der Versuchsdauer ist demzufolge nicht zu erkennen. Im Gegensatz dazu nimmt der Protonenwiderstand bei sämtlichen MEAs ab. Diese Veränderungen der MEA Widerstände führen bei allen MEAs zu einer Zunahme der Zellspannung. Jedoch entspricht weder bei den sPAEEN MEAs noch bei der Nafion 115 (1) MEA die berechnete Spannungszunahme der in Tabelle 6-35 festgestellten Zellspannungsänderung. Die Spannungszunahme muss daher auf weitere Effekte als den Vor- und Protonenwiderstand zurück zu führen sein. Impedanzmessungen ergaben, dass der kinetische Widerstand sämtlicher gealterten Proben  $220\text{-}330 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  geringer ist als der kinetische Widerstand der frischen Proben. Dadurch werden die Aktivierungsüberspannungen in der Zelle gesenkt. Die Zellspannungen der gealterten MEAs sind daher höher als die der frischen MEAs.

Der Vor- und Protonenwiderstand der frisch assemblierten und gealterten m-sPAEEN und Nafion 115 (2) basierten MEAs wurde ebenfalls mittels Impedanzmessungen ermittelt, vergleiche Tabelle 6-37. Es war nicht möglich, Impedanzmessungen der m-sPAEEN 57 basierten MEA bei Versuchsende anzufertigen, da die Membran während der Ermittlung der U-j-Kennlinien mechanisch versagte und Risse auftraten. Diese Risse führten dazu, dass Kathode und Anode stofflich nicht mehr vollständig voneinander getrennt waren.

Tabelle 6-37: Einfluss der Langzeitbelastung auf MEA-Widerstände von m-sPAEEN und Nafion basierten MEAs

	m-57		m-63		Naf.115 (2)	
	0 h	1150 h	0 h	1150 h	0 h	1150 h
Vorwiderstand [ $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	13,9	-	13,3	47,2	11,9	11,5
Protonenwiderstand [ $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	32,0	-	12,8	42,1	26,7	22,1
Differenz Spannung [mV]	-		+ 4		+ 3	

Tabelle 6-37 verdeutlicht, dass der Vor- und Protonenwiderstand der m-sPAEEN 63 und der Nafion 115 MEA durch die Langzeitbelastung beeinflusst werden. Die Veränderung der Widerstände führt jedoch nur zu einer maximalen Zellspannungsänderung von 4 mV, die den im Versuch beobachteten Spannungsunterschieden nicht entspricht. Die Impedanzmessungen ergaben jedoch außerdem, dass die kinetischen Widerstände der gealterten MEA gegenüber der frischen MEAs  $20\text{-}40 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  geringer sind. Somit führen auch bei den m-sPAEEN Membranen die geringeren Vor-, Protonen- und kinetischen Widerstände der gealterten MEAs zu höheren Zellspannungen. Dieses Kapitel verdeutlicht

somit, dass in dem Versuchszeitraum von 1150 Stunden weder bei Nafion 115 noch bei sPAEEN MEAs irreversible Alterung auftritt. Im Gegenteil, die Zellspannung nimmt aufgrund von Veränderungen der MEA-Widerstände zu.

### 6.6 Diskussion

In diesem Kapitel wurde analysiert, welchen Einfluss die Methanolkonzentration, die Zelltemperatur, die Stromdichte und der Kathodenvolumenstrom auf Zellspannung, Wasser- und Methanolpermeation von Nafion 115, HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57 basierten MEAs besitzen. Nafion und sPAEEN MEAs zeigen bei praxisrelevanten Betriebsbedingungen eine vergleichbare Abhängigkeit der Zellspannung und der Methanolpermeation. Eine Veränderung der Betriebsbedingungen wirkt sich bei sämtlichen MEAs gleich aus. Die MEAs unterscheiden sich jedoch hinsichtlich der Höhe der Zellspannung beziehungsweise der Methanolpermeation. Nafion 115 basierte MEAs weisen bei einer Stromdichte von  $100 \text{ mA/cm}^2$  10-20 mV höhere Zellspannungen auf als sPAEEN MEAs. Die Methanolpermeation der Nafion 115 MEA ist außerdem aufgrund ihres höheren Methanolpermeationskoeffizienten ( $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ) bei einer 0,5 M Methanollösung durchschnittlich  $10 \text{ mA/cm}^2$  höher als die Permeation von sPAEEN MEAs ( $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ). Die Nutzung von sPAEEN Membranen anstelle von Nafion Membranen führt somit zu einer Reduzierung von sowohl der Zellspannung als auch der Methanolpermeation einer MEA. Hinsichtlich der Wasserpermeation zeigen Nafion und sPAEEN basierte MEAs ein voneinander abweichendes Verhalten. Die Wasserpermeation einer Nafion Membran wird hauptsächlich durch den Drageffekt (Dragfaktor bei  $60^\circ\text{C}$  ist  $n=2,4$ ) bestimmt, während bei sPAEEN Membranen aufgrund des geringen Dragfaktors von  $n=0,7$  der diffusive Wassertransport dominiert. Dies führt dazu, dass sich die Einflüsse der Stromdichte und des Luftvolumenstroms auf die Wasserpermeation bei den MEAs stark voneinander unterscheiden. Es konnte gezeigt werden, dass bei vergleichbaren Luftvolumenströmen sPAEEN Membranen höhere Zelltemperaturen und daher zu bis zu  $2,5^\circ\text{C}$  höhere Autarkietemperaturen eines DMFC-Systems ermöglichen. Außerdem kann durch die Nutzung von sPAEEN Membranen die Menge Wasser, die zum Erhalt der Wasserautarkie im System zirkuliert werden muss, um bis zu  $60 \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$  verringert werden. sPAEEN basierte MEAs besitzen aufgrund ihrer geringeren Methanolpermeation höhere Methanolnutzungsgrade als Nafion basierte MEAs. Hingegen ist ihr Spannungswirkungsgrad aufgrund der niedrigeren Zellspannung geringer. Der Zellwirkungsgrad von Nafion basierten Zellen ist aus diesem Grund bis zu 2,5 % höher als der Wirkungsgrad von sPAEEN basierten Zellen.

Es wurde zudem untersucht, ob ein Membranverbund aus einer sPAEEN Membran und einer Nafion 1135 anstelle einer Nafion 115 Membran zu einer Verbesserung der Zellcharakteristik führt. Aufgrund der geringeren Methanolpermeation des Membranverbunds gegenüber der Nafion 115 Membran wird ein 10-15 %-Punkte höherer Methanolnutzungsgrad erreicht. Jedoch ist die Zellspannung des Membranverbunds aufgrund höherer Vor- und Protonenwiderstände geringer, 3-4 %-Punkte geringere Spannungswirkungsgrade sind die Folge. Der höhere Methanolnutzungsgrad überwiegt jedoch, so dass der Zellwirkungsgrad des Membranverbunds circa 4 %-Punkte höher ist als der Zellwirkungsgrad einer Nafion 115 MEA.

Außerdem wurde in diesem Kapitel die Alterung von sowohl Nafion als auch sPAEEN MEAs innerhalb von 1150 Stunden untersucht. Bei der vorliegenden Alterung handelt es sich um eine reversible Alterung, die durch ein Belüften der Anodenseite, einem mehrfachen Aufheizen und Abkühlen der Zelle und der Durchführung von 21 U-j-Kennlinien regeneriert werden kann. Nach der Regeneration der Proben wurde sogar eine Steigerung der Zellspannung aufgrund einer Abnahme der MEA-Widerstände nachgewiesen.





## 7 Diskussion der Ergebnisse

In der Literatur werden sulfonierte Poly(Aryl Äther Äther Nitrile), kurz sPAEEN Membranen, als vielversprechende Alternative zu Nafion Membranen für die DMFC beschrieben. In dieser Arbeit wurden diese sPAEEN Membranen untersucht, mit dem Ziel, das Potential der Membranen während des Einsatzes in einer DMFC zu ermitteln. Die Literatur zeigt, dass momentan noch kein geeignetes Assemblierungsverfahren von sPAEEN Membranen und Nafion basierten Katalysatorschichten existiert. Um die sPAEEN Membranen während des DMFC Betriebs untersuchen zu können, wurde daher in dieser Arbeit zunächst ein geeignetes Assemblierungsverfahren identifiziert.

### 7.1 Assemblierungstechniken für sPAEEN Membran Elektroden Einheiten

In der Literatur werden unterschiedliche Verfahren zur Assemblierung von Membranen mit Katalysatorschichten vorgestellt. Dabei wird zwischen dem GDE-Verfahren, beispielsweise durch Heißverpressen der Komponenten, und dem CCM-Verfahren, mittels Decal oder mittels Direktbeschichtung, unterschieden. In Teilen der Literatur wird das CCM-Verfahren, insbesondere mittels Direktbeschichtung aufgrund hoher Zelleistungen als vorteilhaft beschrieben. Zur Identifizierung eines geeigneten Assemblierungsverfahrens für sPAEEN Membranen wurden in dieser Arbeit sowohl das Heißpressen, die Decalbeschichtung als auch die Direktbeschichtung untersucht. Zudem wurde das Verfahren des Auftrags flüssigen Polymers als Haftvermittler als weiteres Assemblierungsverfahren verwendet. Die prinzipielle Eignung unterschiedlicher Assemblierungsmethoden für sPAEEN und Nafion basierte MEAs ist in Tabelle 7-1 dargestellt. Die Zellspannung bezieht sich auf eine Stromdichte von  $100 \text{ mA/cm}^2$ .

Tabelle 7-1: Eignung von Verfahren zur Assemblierung von sPAEEN und Nafion MEAs

Assemblierungsverfahren		Stabiler Verbund		Zellspannung [mV]	
		Nafion	sPAEEN	Nafion	sPAEEN
CCM-Herstellung	Decalverfahren	✓	✗	<b>475</b>	<b>400</b>
	Direktbeschichtung	✓	✗	<b>470</b>	-
Pressschritt	Unter 130 °C	✗	✓	<b>470</b>	<b>470</b>
	Über 130 °C	✓	✗	<b>475</b>	<b>450</b>
Polymer als Haftvermittler		-	✗	-	<b>360</b>

Tabelle 7-1 zeigt, dass sich die CCM-Verfahren, wie in der Literatur beschrieben, gut zur Herstellung von Nafion basierten MEAs eignen. Zur Assemblierung von sPAEEN basierten MEAs sind das Decalverfahren und die Direktbeschichtung jedoch ungeeignet. Die MEAs weisen geringe Zellspannungen auf. Zudem kann kein stabiler Verbund zwischen den Komponenten erreicht werden. Die Tabelle zeigt ebenfalls, dass Polymer als Haftvermittler zwischen den Komponenten ungeeignet ist. Ein Pressschritt bei Presstemperaturen unter 130 °C eignet sich am besten zur Assemblierung von sPAEEN MEAs und wird daher in sämtlichen Untersuchung der sPAEEN basierten MEAs verwendet.

### 7.2 Funktionalität von sPAEEN Membran Elektroden Einheiten in DMFC Systemen

In der Literatur wird beschrieben, dass die unterschiedlichen Betriebsbedingungen Zelltemperatur, Luftvolumenstrom, Stromdichte und Methanolkonzentration Einfluss auf die Zellspannung, die Wasserpermeation und die Methanolpermeation einer MEA haben. Außerdem beeinflussen sowohl die MEA- als auch die Membraneigenschaften das Betriebsverhalten einer MEA. Die sPAEEN MEAs und die Nafion MEAs wurden daher in dieser Arbeit bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen untersucht. In Tabelle 7-2 sind die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Zellcharakteristiken der unterschiedlichen MEAs dargestellt. Sowohl sPAEEN als auch Nafion MEAs, die in den Untersuchungen eingesetzt wurden, wurden mittels eines Pressschritts bei für sie geeigneten Temperaturen assembliert, vergleiche Tabelle 7-1.

Tabelle 7-2: Einflussfaktoren auf Zellspannung, Wasserpermeation und Methanolpermeation

	Nafion	sPAEEN
Zellspannung	Zelltemperatur, Luftvolumenstrom, Stromdichte, Membranwiderstand	Zelltemperatur, Luftvolumenstrom, Stromdichte, Widerstand Kontaktzone
Wasserpermeation	Zelltemperatur, Stromdichte	Zelltemperatur, Luftvolumenstrom
Methanolpermeation	Zelltemperatur, Stromdichte, Membrandicke, Methanolkonzentration	Zelltemperatur, Stromdichte, Methanolkonzentration

Tabelle 7-2 zeigt, dass sämtliche in der Literatur beschriebenen Betriebsbedingungen Einfluss auf das Betriebsverhalten von sowohl sPAEEN als auch Nafion basierten MEAs besitzen. Inwiefern sich die Betriebsbedingungen auf die Betriebscharakteristik der MEAs auswirken, ist jedoch abhängig vom Membrantyp.

Die Untersuchungen der sPAEEN MEAs zeigt, dass die Zellspannungen von HQ-sPAEEN 53 basierten MEAs bei  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  im Durchschnitt 10 mV geringer sind als die Zellspannungen von m sPAEEN 57 beziehungsweise Nafion 115 basierten MEAs. Der Unterschied der Zellspannungen basiert auf höheren MEA-Widerständen der HQ-sPAEEN MEAs gegenüber den Nafion MEAs. Dies bestätigt die in der Literatur aufgezeigten Herausforderungen der sPAEEN Membranen. Obwohl der Membranwiderstand der 40  $\mu\text{m}$  dicken sPAEEN Membranen geringer ist als der Membranwiderstand der 130  $\mu\text{m}$  dicken Nafion 115 Membranen ist deren MEA- Widerstand höher. Der verwendete Pressschritt, der als bestes Assemblierungsverfahren für sPAEEN MEAs identifiziert wurde, führt immer noch zu einer schlechten Kontaktierung zwischen Membran und Katalysatorschicht. Hohe Widerstände der Kontaktzone und somit hohe MEA-Widerstände sind die Folge. In der Literatur wurde gezeigt, dass die elektrochemische Leistung von sPAEEN MEAs höher ist als die elektrochemische Leistung von Nafion 1110 MEAs und sich diese daher für den Einsatz in einer DMFC anbieten. Der Vergleich der Zellspannungen von sPAEEN MEAs und den, momentan in einer DMFC als Standard genutzten, Nafion 115 MEAs zeigt jedoch, dass

die elektrochemische Leistung der sPAEEN MEAs geringer ist als die Leistung von Nafion 115 MEAs. Somit sind sPAEEN MEAs hinsichtlich der Zelleistung gegenüber den üblicherweise eingesetzten Nafion 115 MEAs nachteilig.

Im Gegensatz zur elektrochemischen Leistung werden die Wasser- und Methanolpermeation einer MEA durch den Einsatz von sPAEEN Membranen anstelle von Nafion 115 reduziert. Somit wird die in der Literatur getroffene Vermutung, dass durch den Einsatz von sPAEEN Membranen eine Verbesserung der Permeationseigenschaften der MEA erreicht wird, bestätigt.

Die Auswirkungen des Einsatzes von sPAEEN Membranen anstelle von Nafion Membranen auf ein DMFC System wurden mittels einer Systemanalyse abgeschätzt. Die Wirkungsgrade und die Autarkiebedingungen des Systems wurden untersucht. Die wichtigsten Kennziffern sind in Abbildung 7-1 dargestellt.

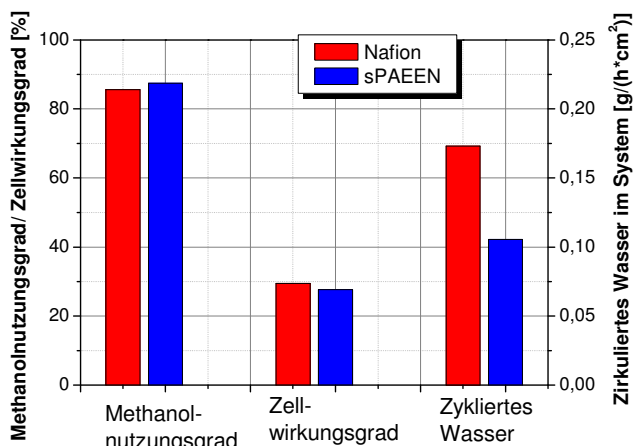


Abbildung 7-1: Übersicht der Kennzahlen von Nafion und sPAEEN basierten Systemen

Betriebsbedingungen:  $T = 60\text{ °C}$ ,  $j = 100\text{ mA/cm}^2$ , Kathodenvolumenstrom = variabel (membranbedingt), Anodenvolumenstrom =  $0,22\text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ,  $0,5\text{ M}$  Methanollösung, Umgebungsdruck

Die Analyse zeigt, dass die geringere Methanol- und Wasserpermeation durch eine sPAEEN MEA gegenüber einer Nafion MEA zu höheren Methanolnutzungsgraden und zu einer geringeren Menge an Wasser, welches zum Autarkieerhalt zirkuliert werden muss, führt. Dies entspricht der in der Literatur beschriebenen Vermutung, dass durch den Einsatz von sPAEEN Membranen eine erhöhte Methanolnutzung erreicht wird und die Autarkiebedingungen des Systems verbessert werden. Jedoch besitzt ein sPAEEN basiertes System geringere Zellwirkungsgrade gegenüber einem Nafionsystem. Eine Erhöhung des Gesamtwirkungsgrads eines DMFC Systems durch den Einsatz von sPAEEN Membranen anstelle von Nafion kann nicht erreicht werden.



## 8 Zusammenfassung

Die Entwicklung der Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) zielt neben der Erhöhung der Zellspannung und der Reduzierung der Kosten darauf ab, die Methanolpermeation während des DMFC Betriebs zu verringern. Ein Ansatz dies zu erreichen liegt in der Verwendung neuer Membranmaterialien. Daher wurden sulfonierte Poly(Aryl Äther Äther Nitril), kurz sPAEEN, Membranen hinsichtlich ihrer Eignung für die DMFC untersucht. In einem ersten Schritt wurden die sPAEEN Membranen hinsichtlich eines geeigneten MEA-Assemblierungsverfahrens untersucht. Neben der MEA-Assemblierung mittels Heißpressen wurde gelöstes Polymer als Haftvermittler verwendet und es wurden CCMs mit der Decal-Beschichtung und der Direktbeschichtung hergestellt. Die so hergestellten MEAs wurden hinsichtlich ihrer Zellspannung, ihrer Methanolpermeation und ihrer Wasserpermeation mit Nafion 115 basierten MEAs hinsichtlich ihrer Eignung für eine DMFC Anwendung verglichen.

Zur Direktbeschichtung der Membranen mittels eines Siebdruckverfahrens wurde eine 1-Hexanol basierte Katalysatordispersion entwickelt. Diese zeigt innerhalb der durchschnittlichen Beschichtungsdauer des Siebdrucks eine 90 % geringere Viskositätsänderung im Vergleich zu der eingesetzten Standarddispersion auf Basis von 1-Propanol und 2-Propanol. Untersuchungen des Siebdruckprozesses zeigen, dass die Prozessparameter Rakeldruck und Druckgeschwindigkeit Einfluss auf die Druckqualität haben. Trotz dieses Einflusses wiesen sämtliche untersuchte GDEs vergleichbare Zellspannungen auf. Anhand der Fläche von gefertigten GDEs wurde berechnet, dass durch die Nutzung des Siebdruckprozesses eine theoretische Katalysatornutzung von mehr als 95 % erreicht werden kann. Durch die freie Wahl der Schablonengeometrie werden beim Siebdruck im Gegensatz zum Rakelprozess nur Substratflächen bedruckt, die später genutzt werden können.

Zur Erhöhung der Zellspannung von sPAEEN basierten MEAs wurden unterschiedliche Assemblierungsmethoden verglichen:

- Durch eine druckbeaufschlagte Assemblierung bei 30 °C von sPAEEN Membranen und GDEs kann sowohl der Vor- als auch der Protonenwiderstand der MEAs um circa  $25 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  im Vergleich zu zusammengelegten MEAs gesenkt werden, wodurch die Zellspannung bei  $300 \text{ mA/cm}^2$  um 10-20 mV auf circa 300 mV steigt. Bei Presstemperaturen größer 90 °C trocknen die sPAEEN Membranen aus, die protonische Leitfähigkeit sinkt. Die Folgen der Verringerung der Protonenleitfähigkeit sind ein Anstieg des MEA-Vorwiderstands und ein Anstieg des Protonenwiderstands, wodurch sich eine deutliche Spannungseinbuße von 80 mV bei  $300 \text{ mA/cm}^2$  ergibt. Somit ist der geeignetste Assemblierungsprozess von sPAEEN basierten MEAs ein Pressschritt bei Temperaturen um 30 °C. Mit diesen MEAs sind Zellspannungen von 460-470 mV bei  $100 \text{ mA/cm}^2$  möglich.
- Im Gegensatz zu der Herstellung von Nafion CCMs ist die Decalmethode zur Herstellung von sPAEEN MEAs gegenüber der GDE-Route nachteilig. Aufgrund eines schlechten Kontakts zwischen der Katalysatorschicht und der Membran sind der Vorwiderstand  $100 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  und der Protonenwiderstand der CCMs  $650 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  höher als die Widerstände von GDE-MEAs. Außerdem weisen sPAEEN CCMs höhere kinetische

Widerstände auf. Durch diese höheren MEA Widerstände kann die mit 400 mV circa 70 mV geringere Zellspannung der CCMS gegenüber den GDE-MEAs erklärt werden. Bei direktbeschichteten sPAEEN Membranen konnte keine stabile Kontaktierung der Membran mit der Katalysatorschicht erreicht werden. Während des Zellbetriebs wurde der Großteil der Katalysatorschicht aus der MEA ausgewaschen, maximale Stromdichten von  $15 \text{ mA/cm}^2$  können erreicht werden. Somit ist die Nutzung dieser CCMS in technischen Anwendungen der DMFC nicht sinnvoll.

- Bei Verwendung gelösten sPAEEN Polymers als Haftvermittler zwischen sPAEEN Membran und Katalysatorschicht löst sich die Katalysatorschicht der GDE auf. Katalysatormaterial und Ionomer gelangen in die GDL und steht so nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung. Dadurch verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit, die Zellspannungen nehmen ab. So zeigen MEAs, die mit gelöstem Polymer gefertigt wurden bei  $100 \text{ mA/cm}^2$  nur eine Zellspannung von 300-350 mV. Somit ist dieses Verfahren zur Assemblierung von sPAEEN basierten MEAs nachteilig.

Untersuchungen der sPAEEN Membranen zeigen, dass eine Erhöhung des Sulfonierungsgrads der Membranen eine Steigerung der Zellspannung von bis zu 40 mV bei  $100 \text{ mA/cm}^2$  zur Folge hat. Jedoch führen hohe Sulfonierungsgrade zu einem direkten Anstieg der Wasserpermeation und der Methanolpermeation. So weisen hoch sulfonierte Membranen wie die HQ-sPAEEN 59 bis zu  $10 \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$  höhere Wasserpermeationsraten und bis zu  $30 \text{ mA/cm}^2$  höhere Methanolpermeationsraten als niedrig sulfonierte Membranen wie die HQ-sPAEEN 53 auf. Zur Reduktion der Methanolpermeation durch eine DMFC bieten sich daher niedrig sulfonierte sPAEEN Membranen an und wurden aus diesem Grund näher untersucht:

- sPAEEN Membranen weisen mit  $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  einen geringeren Methanolpermeationskoeffizienten als Nafion 115 Membranen mit  $8,28 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  auf. Daher führen diese Membranen trotz einer geringeren Membrandicke,  $40 \text{ }\mu\text{m}$  im Vergleich zu  $127 \text{ }\mu\text{m}$ , zu einer bis zu  $10 \text{ mA/cm}^2$  geringeren Methanolpermeation.
- Die Wasserpermeation von sPAEEN MEAs wird vor allem durch Diffusion bestimmt, während die Wasserpermeation von Nafion MEAs stark vom Wasserdrag beeinflusst wird. sPAEEN Membranen haben bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  einen Wasserdragkoeffizient von  $n = 0,65-0,75$ , während Nafion Membranen einen Koeffizienten von  $n = 2,3-2,5$  besitzen. Dies führt dazu, dass das Permeationsverhalten von Nafion Membranen vor allem durch die Stromdichte beeinflusst wird, während die Permeation von sPAEEN Membranen besonders durch den Luftvolumenstrom beeinflusst werden kann. Die geringere Wasserpermeation bei niedrigen Luftvolumenströmen führt dazu, dass in einem sPAEEN basierten System für einen wasserautarken Betrieb circa  $60 \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$  weniger Wasser zirkuliert werden muss als in einem Nafion basierten System. Außerdem erreichen sPAEEN basierte Zellen bei gleichen Luftvolumenströmen höhere Zelltemperaturen als Nafion Zellen. Dies verbessert die Reaktionskinetik und ermöglicht bis zu  $2,5 \text{ }^\circ\text{C}$  höhere Autarkietemperaturen des Systems.
- Bei einer Stromdichte von  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  weisen Nafion MEAs höhere Zellspannungen und somit höhere Zellspannungswirkungsgrade als HQ-sPAEEN 53 beziehungsweise m-sPAEEN 57 basierte MEAs auf. Der Methanolnutzungsgrad ist hingegen aufgrund

einer höheren Methanolpermeation 2-4 %-Punkte geringer. Da der niedrigere Methanolnutzungsgrad jedoch durch den höheren Spannungswirkungsgrad kompensiert wird, ist der Zellwirkungsgrad der Nafion basierten MEAs dennoch 0-2,5 %-Punkte höher als der Zellwirkungsgrad der sPAEEN MEAs.

- Durch die Nutzung eines Membranverbunds aus einer sPAEEN Membran und einer Nafion 1135 Membran anstelle einer Nafion 115 Membran wird die Methanolpermeation bei einer 1 M Methanollösung und  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  um circa 40 % auf 35-40  $\text{mA/cm}^2$  reduziert. Ein 10-13 %-Punkte höherer Methanolnutzungsgrad ist die Folge. Jedoch weisen die Membranverbund-MEAs höhere MEA-Widerstände als einzelne sPAEEN beziehungsweise Nafion 115 basierte MEAs auf. Diese verringern die Zellspannung, so dass der Zellspannungswirkungsgrad von Membranverbund-MEAs circa 3 %-Punkte geringer als der von Nafion 115 MEAs ist. Insgesamt ist der Zellwirkungsgrad des Membranverbunds trotzdem 3 %-Punkte höher als der Wirkungsgrad von Nafion 115 basierten MEAs. Durch eine Optimierung des Verbunds ist eine weitere Steigerung des Zellwirkungsgrads möglich.
- Sowohl bei sPAEEN als auch bei Nafion 115 MEAs reduziert sich die Zellspannung mit zunehmender Betriebsdauer. Bei der innerhalb von 1150 Stunden eintretenden Alterung handelte es sich um eine reversible Alterung, die durch eine Regeneration rückgängig gemacht werden konnte. Nach der Regeneration zeigten die gealterten Proben aufgrund geringerer kinetischer Widerstände und teilweise geringeren Vor- und Protonenwiderständen höhere Zellspannungen als frische Proben.

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse verdeutlichen, dass durch die Nutzung von sPAEEN Membranen anstelle von Nafion Membranen nicht nur die Effizienz, sondern das gesamte Wärme- und Wassermanagement eines DMFC Systems verändert und optimiert werden kann. Dadurch besteht die Möglichkeit die Einsatzbedingungen für DMFC-Systeme, insbesondere in Hinblick auf die maximal möglichen Einsatztemperaturen zu erweitern.





## 9 Literaturverzeichnis

- 1 Yang, C., Lin, C., Chiu, S.; Preparation of the PVA/HAP composite polymer membrane for alkaline DMFC application; *Desalination* 233 (2008) 137–146
- 2 Scott, K., Taama, W.M., Argyropoulos, P.; Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system; *Journal of Power Sources* 79 (199) 43-59
- 3 Banaszek, R.; Reproduzierbare Herstellung von Anoden für die DMFC unter Verwendung anorganischer Additive; Studienarbeit Forschungszentrum Jülich GmbH, 2004
- 4 O'Hayre, R., Cha, S., Colella, W., Prinz, F.; *Fuel Cell Fundamentals*; ISBN 978-0-470-25843-9 (2008)
- 5 Lamy, C., Lima, A., LeRhun, V., Delime, F., Coutanceau, C., Léger, J.; Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC); *Journal of Power Sources* 105 (2002) 283-296
- 6 Kim, J., Ha, H., Oh, I.; Influence of the solvent in anode catalyst ink on the performance of a direct methanol fuel cell; *Journal of Power Sources* 135 (2004) 29-35
- 7 Lee, C., Park, H., Lee, Y., Lee, R.; Importance of Proton Conductivity Measurement in Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell Application; *Industrial & Engineering Chemical Research* 44 (2005) 7617-7626
- 8 Lee, C., Park, C., Lee, S., Jung, B.; Passive DMFC system using a proton conductive hydrocarbon membrane; *Desalination* 233 (2008) 210-217
- 9 Birry, L., Bock, C., Xue, X.; DMFC electrode preparation, performance and proton conductivity measurements; *Journal of Applied Electrochemistry* 39 (2009) 347-360
- 10 Roziere, J., Jones, D.; Non-Fluorinated Polymer Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells; *Annual Review of Materials Research* 33 (2003) 503-55
- 11 Schaffer, T., Tschinder, T., Hacker, V., Besenhard, J.; Determination of methanol diffusion and electroosmotic drag coefficients in proton-exchange-membranes for DMFC; *Journal of Power Sources* 153 (2006) 210–216
- 12 Jiao, K., Li, X.; Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells; *Progress in Energy and Combustion Science* 37 (2011) 221-291
- 13 Nölke, M.: Entwicklung eines Direkt-Brennstoffzellensystems der Leistungsklasse kleiner 5 kW, Schriften des Forschungszentrum Jülich, Reihe Energietechnik, Band 64
- 14 Kulikovskiy, A.; A model for mixed potential in direct methanol fuel cell cathode; *Electrochimica Acta* 62 (2012) 185– 191

- 15 Chen, C., Yeh, T.; A mathematical model for simulating methanol permeation and the mixed potential effect in a direct methanol fuel cell; *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1131–1141
- 16 Neburchilov, V., Martin, J., Wang, H., Zhang, J.; A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells; *Journal of Power Sources* 169 (2007) 221–238
- 17 Eccarius, S., Garcia, B., Hebling, C.; Experimental validation of a methanol crossover model in DMFC application; *Journal of Power Sources* 179 (2008) 723–733
- 18 Thomas, S., Ren, X., Gottesfeld, S., Zelenay, P.; Direct methanol fuel cells: progress in cell performance and cathode research; *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3741–3748
- 19 Dohle, H.; Entwicklung und Modellierung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen; Band 3752 von *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Forschungszentrum Jülich (1999)
- 20 Pettersson J., Ramsey, B., Harrison, D.; A review of the latest developments in electrodes for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells; *Journal of Power Sources* 157 (2006) 28–34
- 21 Lo, M., Liao, I., Chun-Chieh, H.; Key Issues in the preparation of DMFC electrocatalysts; *Journal of Power Sources* 179 (2008) 723–733
- 22 Hiesgen, R., Eberhardt, D., Aleksandrova, E.; Investigation of structure and ORR reactivity of fuel cell catalysts by in-situ STM; *Journal of Applied Electrochemistry* 37 (2007) 1495–1502
- 23 Ahmad, H., Kamarudin, S., Hasran, U., Daud, W.; Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 2160–2175
- 24 Sankir, M., Kim, Y., Pivovar, B.; Proton exchange membrane for DMFC and H<sub>2</sub>/air fuel cells: synthesis and characterization of partially fluorinated disulfonated poly(arylene ether benzonitrile) copolymers; *Journal of Membrane Science* 299 (2007) 8–18
- 25 Kim, Y., Pivovar, B.; The Membrane-Electrode Interface in PEFCs-The Effect of Methanol Concentration in DMFCs; *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010) B1608–B1615
- 26 Feng, S., Shang, Y., Xie, X., Wang, Y., Xu, J.; Synthesis and characterization of crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for DMFC applications; *Journal of Membrane Science* 335 (2009) 13–20
- 27 Schuster, M., Kreuer, K., Andersen, H., Maier, J.; Sulfonated Poly(phenylene sulfone) Polymers as Hydrolytically and Thermooxidatively Stable Proton Conducting Ionomers; *Macromolecules* 40 (2007) 598–607

- 28 Gebert, M.; Benchmarking-Methodik für Komponenten in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen; Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Volume 30, ISBN 3-89336-355-6, 2004
- 29 Lee, H., Park, J., Kim, D., Lee, T.; A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the DMFC; Journal of Power Sources 131 (2004) 200-206
- 30 Chen, C., Yang, P., Lee, Y., Lin, K.; Fabrication of electrocatalyst layers for direct methanol fuel cells; Journal of Power Sources 141 (2005) 24-29
- 31 Roy, A., Hickner, M., Lane, O., McGrath, J.; Investigation of Membrane Electrode Assembly (MEA) Processing Parameters on Performance for Wholly Aromatic Hydrocarbon based Proton Exchange Membranes; Journal of Power Sources 191 (2009) 550-554
- 32 Krishnamurthy, B., Deepalochani, S., Dhathathreyan, K.; Effect of Ionomer Content in Anode and Cathode Catalyst Layers on Direct Methanol Fuel Cell Performance; Fuel Cells Volume 11, Issue 6 (2008)
- 33 Passalacqua, E., Lufrano, F., Squadrito, G., Patti, A., Giorgi, L.; Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effect on structure and performance; Electrochimica Acta 41 (2001) 799-805
- 34 Lindermeir, A., Rosenthal, G., Kunz, U., Hoffmann, U.; On the question of MEA preparation for DMFCs; Journal of Power Sources 129 (2004) 180-187
- 35 Shin, S., Lee, J., Ha, H., Hong, S., Chun, H., Oh, I.; Effect of the catalytic ink preparation method on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells; Journal of Power Sources 106 (2002) 146-152
- 36 Matsumoto, T., Komatsu, T.; Efficient usage of highly dispersed Pt on carbon nanotubes for electrode catalysts of polymer electrolyte fuel cells; Catalysis Today 90 (2004) 277-281
- 37 Jung, N., Cho, Y., Choi, K., Lim, J., Cho, Y., Ahn, M., Kang, Y., Sung, Y.; Preparation process for improving cathode electrode structure in direct methanol fuel cell; Electrochemistry Communications 12 (2010) 754-757
- 38 Schlumbohm, C.; Stabilitäts-und Strukturmodifikationen in Katalysatordispersionen der Direkt-methanolbrennstoffzelle; Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik/ Energy Technology, Band/ Volume 48
- 39 Whulanza, Y.; Electrostatic Stability Studies in the Catalyst Dispersion; Master Thesis 2005
- 40 Holleman, A., Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage. de Gruyter, Berlin 2007, ISBN 978-3-11-017770-1
- 41 Mao, Q., Sun, G., Wang, S., Sun, H., Wang, G., Gaob, Y., Ye, A., Tian, Y., Xin, Q.; Comparative studies of configurations and preparation methods for direct methanol fuel cell electrodes; Electrochimica Acta 52 (2007) 6763-6770

- 42 Sung, K., Jung, H., Kim, W., Cho, K.; Influence of dispersion solvent for catalyst ink containing sulfonated (ether ether ketone) on cathode behavior in a direct methanol fuel cell; *Journal of Power Sources* 169 (2007) 271-275
- 43 Uchida, M., Aoyama, Y.; New Preparation Method for Polymer-Electrolyte Fuel Cells; *Journal of The Electrochemical Society* 142 (1995) 463-468
- 44 Therdthianwong, A., Ekdharmasuit, P.; Fabrication and Performance of Membrane Electrode Assembly Prepared by a Catalyst-Coated Membrane Method: Effect of Solvents Used in a Catalyst Ink Mixture; *Energy and Fuels* 24 (2010) 1191-1196
- 45 Chisaka, M., Matsuoka, E., Daiguji, H.; Effect of Organic Solvents on the Pore Structure of Catalyst Layers in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells; *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010) B1218-B1221
- 46 Kim, J., Ha, H., Oh, I., Hong, S., Lee, H.; Influence of the solvent in anode catalyst ink on the performance of a direct methanol fuel cell; *Journal of Power Sources* 135 (2004) 29-35
- 47 Wannek, C., Nehr, S., Vahlenkamp, M., Mergel, J., Stolten, D.; Pseudo-half-cell measurements on symmetrical catalyst-coated membranes and their relevance for optimizing DMFC anodes; *Journal of Applied Electrochemistry* 40 (2010) 29-38
- 48 Song, S., Liang, Z., Zhou, W., Sun, G., Xin, Q., Stergiopoulos, V., Tsiarkas, P.; Direct methanol fuel cells: The effect of electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance; *Journal of Power Sources* 145 (2005) 495-501
- 49 Cohen, E., Gutoff, E.; *Modern Coating and Drying Technology*; ISBN 0-471-18806-9
- 50 Jacksch, C.; *Verfahrensentwicklung für die industrielle Herstellung von Elektroden für Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzellen*; Dissertation Universität Clausthal (2005)
- 51 Abaoud, H., Ghouse, M., Lovell, K., Al-Motairy, G.; A hybrid technique for fabricating PEMFC's low platinum loading electrodes; *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 385-391
- 52 S.Stolz; *Siebdruck von elektrisch leitfähigen Keramiken zur Entwicklung heizbarer keramischer Mikrokomponenten*; Wissenschaftliche Berichte FZKA 6906 (2004)
- 53 Hung-Wen L., Chang-Pin C., Wen-Hwa H., Ming-Der G.; The rheological behaviors of screen-printing pastes; *Journal of Materials Processing Technology* 197 (2008) 284-291
- 54 Rohland, B.; *Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit und deren Verwendung*; Patentschrift DE 10141647 B4 (2008)
- 55 Tang, H., Wang, S., Jiang, S., Pan, M.; A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells; *Journal of Power Sources* 170 (2007) 140-144

- 56 Tsoukleris, D., Arabatzis, I., Chatzivasiloglou, E., Kontos, A., Belessi, V., Bernard, M., Falaras, P.; 2-Ethyl-1-Hexanol based screen-printed titania thin films for desensitized solar cells; *Solar Energy* 79 (2005) 422-430
- 57 Tang, H.; Wang, S., Pan, M., Jiang, S., Ruan, J.; Performance of direct methanol fuel cells prepared by hot-pressed MEA and catalyst-coated membrane (CCM); *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3714–3718
- 58 Liu, F., Wang, C.; Optimization of cathode catalyst layer for direct methanol fuel cells Part I. Experimental investigation; *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1417–1425
- 59 Park, I., Li, W., Manthiram, A.; Fabrication of catalyst-coated membrane-electrode assemblies by doctor blade method and their performance in fuel cells; *Journal of Power Sources* 195 (2010) 7078-7082
- 60 Ihm, J., Ryu, H.; High performance of electrode with low Pt loading prepared by simplified direct screen printing process in PEM fuel cells; *Journal of Material Science* 39 (2004) 4647-4649
- 61 Cho, J., Kim, J., Prabhuram, J., Hwang, S., Ahn, D., Ha, H., Kim, S.; Fabrication and evaluation of membrane electrode assemblies by low-temperature decal methods for direct methanol fuel cells; *Journal of Power Sources* 187 (2009) 378–386
- 62 Barbora, L., Acharya, S., Singh, R., Scott, K., Verma, A.; A novel composite Nafion membrane for direct alcohol fuel cells; *Journal of Membrane Science* 326 (2009) 721–726
- 63 Matar, S., Liu, H.; Effect of cathode catalyst layer thickness on methanol cross-over in a DMFC; *Electrochimica Acta* 56 (2010) 600–606
- 64 Jung, N., Cho, Y., Ahn, M., Lim, J., Kang, Y., Chung, D., Kim, J., Cho, Y., Sung, Y.; Methanol-tolerant cathode electrode structure composed of heterogeneous composites to overcome methanol crossover effects for direct methanol fuel cell; *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 15731-15738
- 65 Abdelkareem, M., Nakagawa, N.; DMFC employing a porous plate for an efficient operation at high methanol concentrations; *Journal of Power Sources* 162 (2006) 114-123
- 66 Kim, D., Kim, Y., Guiver, M., Pivovar, B.; High performance nitrile copolymers for polymer electrolyte membrane fuel cells; *Journal of Membrane Science* 321 (2008) 199-208
- 67 Kim, Y., Kim, D., Liu, B., Guiver, M., Pivovar, B.; Copoly(arylene ether nitrile)s -high performance polymer electrolytes for Direct Methanol Fuel Cells; *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008) B21-B26
- 68 Gao, Y., Robertson, G., Guiver, M., Mikhailenko, S., Li, X., Kaliaguine, S.; Low-swelling proton-conducting copoly(aryl ether nitrile)s containing naphthalene structure with sulfonic acid groups meta to the ether linkage; *Polymer* 47 (2006) 808-816

## 9 Literaturverzeichnis

---

- 69 Kim, Y., Pivovar, B.; The Membrane-Electrode Interface in PEFCs-A Method for Quantifying Membrane-Electrode Interfacial Resistance; Journal of The Electrochemical Society, 154 (2007) B739-B744
- 70 Schuster, M., Kreuer, K., Andersen, H., Maier, J: Sulfonierte (Poly(arylene) als hydrolytisch und thermo-oxidativ stabile Polymere; Deutsche Patentanmeldung, DE 102005010411A1 (2005)
- 71 Lee, J., Manthiram, W.; Sulfonated poly(ether ether ketone) as an ionomer for direct methanol fuel cell electrodes; Journal of Power Sources 180 (2008) 56-62
- 72 Robertson, G., Guiver, M., Mikhailenko, S., Li, X., Kaliaguine, S.; Copoly(aryl ether ether nitrile)s Containing Sulfonic Acid Groups for PEM Application; Macromolecules 38 (2005) 3237-3245
- 73 Kim, Y., Einsla, M., McGrath, J., Pivovar, B.; The Membrane-Electrode Interface in PEFCs-Impact on Fuel Cell Durability; Journal of The Electrochemical Society 157 (2010) B1602-B1607
- 74 Kim, D., Kim, Y., Guiver, M., Ding, J., Pivovar, B; Highly fluorinated comb-shaped copolymer as proton exchange membranes (PEMs): Fuel Cell Performance; Journal of Power Sources 182 (2008) 100-105
- 75 Kim, Y., Pivovar, B.; The Membrane-Electrode Interface in PEFCs; Journal of The Electrochemical Society, 157 (2010) B1616-B1623
- 76 Makharia, R., Mathias, M., Baker, D.; Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance in PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy; Journal of The Electrochemical Society 152 (2005) A970-A977
- 77 Yuan, X., Song, C., Wang, H., Zhang, J.; Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells, Fundamentals and Applications (2010) ISBN 978-1-84882-845-2; 202-207
- 78 De Levie, R.; On porous electrode in electrolyte solutions; Electrochimica Acta Vol. 9 (1964), 1231-1245
- 79 Meier, F., Kerres, J., Eigenberger, G.; Methanol diffusion in water swollen ionomer membranes for DMFC applications; Journal of Membrane Science 241 (2004) 137–141
- 80 Hürter, S., Wannek, C., Müller, M., Stolten, D.; 1-Hexanol based Catalyst Inks for Catalyst Layer Preparation for DMFC, Fuel Cell Science and Technology (akzeptiert), DOI: 10.1115/1.4025519
- 81 Hürter, S., Müller, M., Wippermann, K., Guiver, M., Scoles, L., Stolten, D.,; Membrane Electrode Assemblies based on Hydrocarbon Electrolytes with Nitrile Groups for Direct Methanol Fuel Cells, ECS Transactions 50 (2) (2012) 2139-2149
- 82 ChemDat- Die Merk Chemie Datenbank

- 83 Kulikovsky, A.; Mirroring of Current-Free Spots in a Fuel Cell Stack; *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (8) (2007) 817-822
- 84 Yang, C., Srinivasan, S., Bocarsly, A., Tulyani, S., Benziger, J.; A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes; *Journal of Membrane Science* 237 (2004) 145–161
- 85 Kulikovsky, A.; The regimes of catalyst layer operation in a fuel cell; *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6391–6401
- 86 Schonert, M.; Einflussgrößen auf den Wasser- und Methanoltransport einer größeren Direkt-Methanol Brennstoffzelle; Dissertation, Universität Paderborn, (2008), urn:nbn:de:hbz:466-20090921016
- 87 Schröder, A.; Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen; *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt*, Band 115





## 10 Anhang

### 10.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schematische Darstellung einer Brennstoffzelle .....	4
Abbildung 2-2: Elektrische Verluste im Betrieb der DMFC .....	6
Abbildung 2-3: Prinzip der Wasser-und Methanolpermeation durch eine DMFC .....	7
Abbildung 2-4: Abhängigkeit der Methanolpermeation von der Stromdichte [17] .....	9
Abbildung 2-5: Einfluss der Methanolkonzentration auf die elektrochemische Leistung einer Nafion 117 basierten MEA [25] .....	12
Abbildung 2-6: Prinzip der Katalysatorschichtherstellung per Sprühen/ Pinselauftrag [48] ....	15
Abbildung 2-7: U-j-Kennlinien von MEAs präpariert mittels Heißverpressen und Decal-Methode bei 90 °C nach [48] .....	19
Abbildung 2-8: U-j-Kennlinien von DMFC-MEAs produziert via Decal-Transfer-Methode (DTM) und Direktbeschichtung (DCM) nach [58] .....	20
Abbildung 2-9: Prinzipskizze: Einsatz einer porösen Platte zur Reduktion der Methanolpermeation nach [65] .....	23
Abbildung 2-10: Struktur sPAEEN-Polymer [67] .....	24
Abbildung 2-11: Elektrochemische Leistung von MEAs mit sPAEEN, BPSH-35, und Nafion Membranen nach [66] .....	26
Abbildung 3-1: Fließbild des Messaufbaus zur elektrochemischen Charakterisierung von MEAs .....	32
Abbildung 3-2: Sättigungsverhalten der Kathodenluft .....	34
Abbildung 3-3: Aufbau und Auswertung der Impedanzspektroskopie .....	35
Abbildung 4-1: Spezifische Protonenleitfähigkeit von m-sPAEEN Membranen .....	38
Abbildung 4-2: Spezifische Leitfähigkeit von HQ-sPAEEN Membranen .....	39
Abbildung 4-3: Wasseraufnahme sPAEEN Membranen .....	41
Abbildung 5-1: Viskositätsänderung von, auf unterschiedlichen Lösungsmitteln basierenden, Dispersionen .....	45
Abbildung 5-2: Menge an Lösungsmittel in getrockneter Katalysatorschicht (MS) .....	46
Abbildung 5-3: Menge an Lösungsmittel in gewaschener Katalysatorschicht (MS) .....	46

Abbildung 5-4: Abhängigkeit der Katalysatorschichtdicke von der Edelmetallbelegung einer Katalysatorschicht .....	48
Abbildung 5-5: Elektrochemische Charakterisierung von MEAs die auf unterschiedlichen Lösungsmitteln basieren.....	49
Abbildung 5-6: Auflichtmikroskop Aufnahme: Einfluss der Druckgeschwindigkeit auf Oberflächenstruktur einer Anoden-GDE .....	50
Abbildung 5-7: Einfluss des Rakeldrucks auf die elektrochemische Leistung einer Siebdruck-GDE .....	51
Abbildung 5-8: Einfluss der Druckgeschwindigkeit auf Schichteigenschaften der Anode .....	52
Abbildung 5-9: Auflichtmikroskop Aufnahme: Einfluss der Druckgeschwindigkeit auf Oberfläche der Anodenschicht .....	53
Abbildung 5-10: Elektrochemische Charakterisierung Siebdruck/ Rakeltechnik.....	54
Abbildung 5-11: Katalysatoreinsparung des Siebdruckprozesses gegenüber Rakelprozess	54
Abbildung 5-12: Katalysatoreinsparung des Siebdruckprozesses gegenüber Rakelprozess bei einer Stack-GDE.....	56
Abbildung 5-13: Elektrochemische Charakterisierung von MEAs die per CCM Route, Nafion übersprüht, hergestellt wurden .....	57
Abbildung 5-14: Einfluss der CCM Fertigung auf den Vor- und Protonenwiderstand einer MEA .....	58
Abbildung 5-15: Einfluss der Nafionübersprühung auf die Spannung von CCM basierten MEAs .....	60
Abbildung 5-16: Einfluss der Nafionübersprühung auf Vor- und Protonenwiderstand von decalbeschichteten CCMs.....	62
Abbildung 5-17: Zellspannung direkt beschichteter CCMs.....	63
Abbildung 5-18: Impedanzmessungen von direktbeschichteten CCMs.....	65
Abbildung 5-19: Einfluss der Presstemperatur eine MEA (Schliffbild) .....	67
Abbildung 5-20: Einfluss der Presstemperatur auf die Spannung von Nafion, HQ-sPAEEN und m-sPAEEN basierten MEAs .....	68
Abbildung 5-21: Einfluss der Presstemperatur auf den Vor-und Protonenwiderstand der Nafion und sPAEEN basierten MEAs .....	70
Abbildung 5-22: Einfluss der Presstemperatur auf sPAEEN und Nafion Membranen hinsichtlich deren Zellspannung .....	71

Abbildung 5-23: Einfluss der Presstemperatur auf den Vor- und Protonenwiderstand einer MEA mit vorbehandelten Membranen .....	73
Abbildung 5-24: Einfluss der Temperatur auf die Spannung einer GDE .....	75
Abbildung 5-25: Elektrochemische Charakterisierung von MEAs die per gelöstem Polymer hergestellt wurden .....	76
Abbildung 5-26: Schliffbild Aufnahme einer Standard-GDE und einer GDE mit gelöstem Polymer .....	77
Abbildung 5-27: Strukturformel Nafion [62] .....	78
Abbildung 6-1: Dickenbezogene Methanolpermeation von Nafion und sPAEEN Membranen .....	84
Abbildung 6-2: Dickenbezogene Wasserpermeation von Nafion .....	85
Abbildung 6-3: U-j-Kennlinien von sPAEEN MEAs .....	87
Abbildung 6-4: Impedanzmessung von sPAEEN basierten MEAs .....	88
Abbildung 6-5: Zellspannungen von MEAs basierend auf sPAEEN Membranen .....	90
Abbildung 6-6: Einfluss der Temperatur auf die Wasserpermeation durch sPAEEN basierte MEAs .....	92
Abbildung 6-7: Einfluss der Temperatur auf die Methanolpermeation der sPAEEN basierten MEAs .....	94
Abbildung 6-8: Einfluss der Methanolkonzentration auf die Spannung von Nafion und sPAEEN basierten MEAs .....	96
Abbildung 6-9: Einfluss der Methanolkonzentration auf die Wasserpermeation von Nafion und sPAEEN basierten MEAs .....	97
Abbildung 6-10: Einfluss der Methanolkonzentration auf die Methanolpermeation von Nafion und sPAEEN basierten MEAs .....	98
Abbildung 6-11: Einfluss der Zelltemperatur auf die Spannung von Nafion und sPAEEN basierten MEAs .....	100
Abbildung 6-12: Einfluss der Zelltemperatur auf die Wasserpermeation von Nafion und sPAEEN basierten MEAs .....	102
Abbildung 6-13: Einfluss der Zelltemperatur auf die Methanolpermeation von Nafion und sPAEEN basierten MEAs .....	103
Abbildung 6-14: Dickenbezogene Methanolpermeation sPAEEN und Nafion MEAs.....	104

Abbildung 6-15: Einfluss der Stromdichte auf die Spannung von Nafion und sPAEEN basierten MEAs .....	105
Abbildung 6-16: Einfluss der Stromdichte auf die Wasserpermeation von Nafion und sPAEEN basierten MEAs .....	106
Abbildung 6-17: Einfluss der Stromdichte auf die Methanolpermeation von sPAEEN und Nafion basierten MEAs.....	107
Abbildung 6-18: Einfluss der Kathodenvolumenstrom auf die Spannung von Nafion und sPAEEN basierten MEAs .....	109
Abbildung 6-19: Einfluss der Kathodenvolumenstrom auf die Wasserpermeation von Nafion und sPAEEN basierten MEAs .....	110
Abbildung 6-20: Einfluss der Kathodenvolumenstrom auf die Wasserdiffusion.....	111
Abbildung 6-21: Einfluss des Kathodenvolumenstroms auf die Methanolpermeation von sPAEEN und Nafion basierten MEAs .....	113
Abbildung 6-22: Schaubild der Wärmeverluste und Wärmequellen in einem DMFC System .....	114
Abbildung 6-23: Temperaturmanagement von MEAs mit Nafion 115, HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57 Membranen .....	115
Abbildung 6-24: Autarkietemperatur des DMFC Systems von MEAs mit Nafion 115, HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57.....	117
Abbildung 6-25: Zirkuliertes Wasser im DMFC System von MEAs mit Nafion 115, HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57.....	118
Abbildung 6-26: Auswirkung der Zelltemperatur auf den Methanolnutzungsgrad von MEAs mit Nafion 115, HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57 .....	119
Abbildung 6-27: Auswirkung der Zelltemperatur auf den Spannungswirkungsgrad von MEAs mit Nafion 115, HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57 .....	120
Abbildung 6-28: Auswirkung der Zelltemperatur auf den Zellwirkungsgrad von MEAs mit Nafion 115, HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57 .....	121
Abbildung 6-29: Spannung einer Doppelmembranverbund-MEA im Vergleich zu sPAEEN basierten MEAs.....	123
Abbildung 6-30: Impedanzmessung der Membranverbund-MEAs im Vergleich zu sPAEEN und Nafion 1135 basierten MEAs .....	124
Abbildung 6-31: Spannung einer Membranverbund-MEA im Vergleich zu einer Nafion basierten MEA.....	125

Abbildung 6-32: Wasserpermeation durch eine Membranverbund-MEA im Vergleich zu einer Nafion basierten MEA .....	127
Abbildung 6-33: Methanolpermeation durch eine Membranverbund-MEA im Vergleich zu einer Nafion basierten MEA.....	128
Abbildung 6-34: Zellwirkungsgrad einer Membranverbund-MEA im Vergleich zu einer Nafion basierten MEA.....	129
Abbildung 6-35: Langzeitmessung der sPAEEN basierten MEAs im Vergleich zu Nafion basierten MEAs .....	131
Abbildung 7-1: Übersicht der Kennzahlen von Nafion und sPAEEN basierten Systemen...	139

### 10.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Stoffangaben der Brennstoffzellenreaktion [4, S.35-38] .....	5
Tabelle 2-2: Heizwert-und Brennwertspannung der DMFC Reaktion [4, S. 35-38].....	5
Tabelle 2-3: Vergleich unterschiedlicher Lösungsmittel zur Herstellung von Katalysatorschichten nach [3,35,39,42-46] .....	14
Tabelle 2-4: Eigenschaften Polymere nach [66 und 67] (ermittelte Werte bei 20 °C beziehungsweise 80 °C).....	25
Tabelle 4-1:Aktivierungsenergie von Nafion und sPAEEN Membranen .....	39
Tabelle 4-2: Flächenwiderstand der Membranen bei T= 70 °C .....	40
Tabelle 5-1: Eigenschaften der Lösungsmittel nach [82].....	44
Tabelle 5-2: Fitparameter der Viskositätsänderung von Katalysatordispersionen .....	45
Tabelle 5-3: Fitparameter Abhängigkeit der Edelmetallbelegung von der Katalysatorschichtdicke .....	48
Tabelle 5-4: Nutzbare und beschichtete Katalysatorfläche beim Siebdruck und Rakelprozess .....	55
Tabelle 5-5: Berechnete und eintretende Spannungsänderung aufgrund von Änderung der MEA-Widerstände durch die CCM-Herstellung mittels Decalübertrag .....	58
Tabelle 5-6: Berechnete und eintretende Spannungsänderung aufgrund von Änderung der MEA-Widerstände durch die CCM-Herstellung mittels Decalübertrag ohne Nafionübersprühung .....	61
Tabelle 5-7: Berechnete und eintretende Spannungsänderung aufgrund von Änderung der MEA-Widerstände bei heißverpressten MEAs .....	70

Tabelle 5-8: Berechnete und eintretende Spannungsänderung aufgrund von Änderung der MEA-Widerstände durch thermische Belastung der Membran.....	72
Tabelle 5-9: Einfluss der Membrantrocknung auf die Protonenleitfähigkeit (bei 70 °C) .....	74
Tabelle 5-10: MEA-Widerstände von Nafion und sPAEEN basierten MEAs .....	79
Tabelle 6-1: Fitparameter der Abhängigkeit der Zellspannung von der Zelltemperatur von sPAEEN Membranen .....	89
Tabelle 6-2: Fitparameter der Abhängigkeit der Wasserpermeation von der Zelltemperatur von sPAEEN Membranen.....	93
Tabelle 6-3: Fitparameter der Abhängigkeit der Methanolpermeation von der Zelltemperatur von sPAEEN Membranen.....	93
Tabelle 6-4: Fitparameter der Abhängigkeit der Methanolpermeation von der Methankonzentration bei Nafion und sPAEEN Membranen .....	98
Tabelle 6-5: Methanolpermeationskoeffizient von Nafion 115 und sPAEEN basierten MEAs .....	99
Tabelle 6-6: Fitparameter der Abhängigkeit der Spannung von der Zelltemperatur bei Nafion und sPAEEN Membranen .....	99
Tabelle 6-7: Vor- und Protonenwiderstände von Nafion 115, HQ-sPAEEN 53 und m-sPAEEN 57 basierten MEAs .....	101
Tabelle 6-8: Fitparameter der Abhängigkeit der Wasserpermeation von der Zelltemperatur von Nafion und sPAEEN Membranen.....	102
Tabelle 6-9: Fitparameter der Abhängigkeit der Methanolpermeation von der Zelltemperatur bei Nafion und sPAEEN Membranen.....	103
Tabelle 6-10: Fitparameter der Abhängigkeit der dickenbezogenen Methanolpermeation von der Zelltemperatur bei Nafion und sPAEEN Membranen.....	104
Tabelle 6-11: Fitparameter der Abhängigkeit der Spannung von der Stromdichte bei Nafion und sPAEEN Membranen .....	105
Tabelle 6-12: Fitparameter der Abhängigkeit der Wasserpermeation von der Stromdichte bei Nafion und sPAEEN Membranen .....	106
Tabelle 6-13: Fitparameter der Abhängigkeit der Methanolpermeation von der Stromdichte bei Nafion und sPAEEN Membranen.....	107
Tabelle 6-14: Fitparameter der Spannung in Abhängigkeit vom Kathodenvolumenstrom von Nafion und sPAEEN Membranen .....	108

Tabelle 6-15: Fitparameter der Abhängigkeit der Wasserpermeation vom Kathodenvolumenstrom von Nafion und sPAEEN Membranen .....	110
Tabelle 6-16: Anteil des Produktwassers an Gesamtwassermenge im Kathodenabgas .....	110
Tabelle 6-17: Anteil des Produktwassers an Gesamtwassermenge im Kathodenabgas .....	112
Tabelle 6-18: Fitparameter der Abhängigkeit der Methanolpermeation vom Kathodenvolumenstrom bei Nafion und sPAEEN Membranen .....	113
Tabelle 6-19: Fitparameter der Abhängigkeit der Zelltemperatur vom Kathodenvolumenstrom bei Nafion und sPAEEN Membranen.....	115
Tabelle 6-20: Fitparameter der Menge zirkulierenden Wassers in Abhängigkeit der Zelltemperatur bei Nafion und sPAEEN Membranen.....	118
Tabelle 6-21: Fitparameter des Methanolnutzungsgrads in Abhängigkeit der Zelltemperatur bei Nafion und sPAEEN Membranen.....	119
Tabelle 6-22: Fitparameter des Spannungswirkungsgrads in Abhängigkeit der Zelltemperatur bei Nafion und sPAEEN Membranen.....	120
Tabelle 6-23: Fitparameter des Zellwirkungsgrads in Abhängigkeit der Zelltemperatur bei Nafion und sPAEEN Membranen .....	121
Tabelle 6-24: Fitparameter der Abhängigkeit der Spannung von der Zelltemperatur von Membranverbund basierten MEAs und Einzelmembran basierten MEAs .....	122
Tabelle 6-25: Spannungsänderung aufgrund von Änderung der MEA-Widerstände durch Verwendung eines Membranverbunds bei 70 °C.....	124
Tabelle 6-26: Fitparameter der Spannung in Abhängigkeit von der Zelltemperatur bei Nafion MEAs und Membranverbund basierten sPAEEN Membranen .....	125
Tabelle 6-27: Spannungswirkungsgrad der Membranverbünde.....	126
Tabelle 6-28: MEA-Widerstände der Membranverbünde .....	126
Tabelle 6-29: Fitparameter der Wasserpermeation in Abhängigkeit von der Zelltemperatur bei Nafion MEAs und Membranverbund basierten sPAEEN Membranen .....	127
Tabelle 6-30: Fitparameter der Methanolpermeation in Abhängigkeit von der Zelltemperatur bei Nafion MEAs und Membranverbund basierten sPAEEN Membranen .....	128
Tabelle 6-31: Unterschiede der Methanolpermeation von Nafion und Membranverbund basierten MEAs .....	129
Tabelle 6-32: Fitparameter des Zellwirkungsgrads in Abhängigkeit von der Zelltemperatur bei Nafion MEAs und Membranverbund basierten sPAEEN Membranen.....	129



Tabelle 6-33: Veränderung des Zellwirkungsgrads durch Verwendung eines Membranverbunds anstelle von Nafion .....	130
Tabelle 6-34: Alterungsrate von sPAEEN und Nafion basierten MEAs .....	131
Tabelle 6-35: Zellspannung von Nafion und sPAEEN MEA bei 0 und 1150 Stunden Versuchsdauer .....	132
Tabelle 6-36: Einfluss der Langzeitbelastung auf MEA-Widerstände von HQ-sPAEEN und Nafion basierten MEAs .....	133
Tabelle 6-37: Einfluss der Langzeitbelastung auf MEA-Widerstände von m-sPAEEN und Nafion basierten MEAs .....	133
Tabelle 7-1: Eignung von Verfahren zur Assemblierung von sPAEEN und Nafion MEAs ...	137
Tabelle 7-2: Einflussfaktoren auf Zellspannung, Wasserpermeation und Methanolpermeation .....	138

### 10.3 Akronyme, Formelzeichen und Konstanten

#### 10.3.1 Akronyme

CCM	Katalysator beschichtete Membran
CCMo-MEA	MEA, die auf CCM ohne Nafionübersprühung basiert
DMFC	Direkt Methanol Brennstoffzelle
GDL	Gas-Diffusions-Lage
GDE	Gas-Diffusions-Elektrode
Gew-%	Gewichtsprozent
GP-MEA	MEA, die per gelöstem Polymer hergestellt wurde
HT-DMFC	Hochtemperatur-DMFC
HP-MEA	Heißverpresste MEA
HQ-sPAEEN	sPAEEN mit Hydroquinon Stellung
m-sPAEEN	sPAEEN mit para-Stellung
MEA	Membran Elektroden Einheit
NT-DMFC	Niedertemperatur-DMFC
PEFC	Polymerelektrolyt Brennstoffzelle
PFSA	Perfluorosulfonic Acid Membranes
sPAEEN	Sulfonierte Poly(Aryl Äthter Äther Nitrile), (englisch: Poly(Aryl Ether Ether Nitrile))
UP-MEA	Unverpresste MEA die auf unbehandelten GDEs basiert
VG-MEA	Unverpresste MEA mit thermisch vorbehandelten GDEs
Verbund-MEA	MEA, die auf einem Membranverbund basieren
VM-MEA	Unverpresste MEA mit thermisch vorbehandelten Membranen
VSK	Kathodenvolumenstrom

**10.3.2 Formelzeichen**

A	Elektrodenfläche	cm <sup>2</sup>
d	Drahtdurchmesser Siebdruckschablone	µm
D	Gewebedicke Siebdruckschablone	µm
D <sub>Rakel</sub>	Rakelspalt	mm
EW	Äquivalenzgewicht	g/mmol
$\Delta E^0_R$	Heizwertspannung	kJ/mol
$\Delta G^0_R$	Freie Enthalpie	kJ/mol
IEC	Ionenaustauschkapazität	meq/g
j	Stromdichte	A/cm <sup>2</sup>
F	Faradaykonstante	C/mol
p	Druck	mbar
p <sub>sw</sub>	Dampfdruck Wasser	mbar
R	Membranwiderstand	Ω
U	Spannung	V
V <sub>Siebdruck</sub>	Druckgeschwindigkeit Rakel (Siebdruck)	mm/sec
V <sub>Rakel</sub>	Druckgeschwindigkeit Rakel (Rakelprozess)	mm/sec
x	Beladung Wasser	
w	Maschenweite Siebdruckschablone	µm
WU	Wasseraufnahme	
z	Anzahl der Elektronen pro Formeleinheit	
λ <sub>Luft</sub>	Verhältnis aus vorhandener und verbrauchter Luft bei elektrochemischen Reaktionen	
φ	Relative Feuchte	
ΔC <sub>H2O</sub>	Konzentrationsunterschied Wasser zwischen Anode und Kathode	

$\epsilon$	Dielektrizitätskonstante	
$\sigma$	Membranleitfähigkeit	S/cm
$\dot{\gamma}$	Scherrate	1/ sec

### 10.3.3 Konstanten

$A_p$		5,85	mbar
$F$	Faradaykonstante	96485	C/mol
$m$		16,764	
$M_{CO_2}$	Molare Masse $CO_2$	44,01	g/mol
$M_{Luft}$	Molare Masse Luft	28,96	g/mol
$M_{MeOH}$	Molare Masse Methanol	32,04	g/mol
$M_{Wasser}$	Molare Masse Wasser	18,02	g/mol
$T$	Temperatur		
$T_n$		225,4	K
$T_{CO_2}$	Temperatur $CO_2$ -Sensor		
$x_{CO_2, Luft}$	$CO_2$ Anteil Luft	0,058	%

### 10.4 Berechnung Schichtporosität

Porosität Schicht: 
$$Porosität = \frac{d_{Schicht} - d_{Feststoff}}{d_{Schicht}}$$

Schichtdicke Feststoff: 
$$d_{Feststoff} = \sum m_{Feststoff,i} \cdot \rho_{Feststoff,i}$$

Feststoffe in Dispersion: Iononmer, Platin, Rhutenium, Kohlenstoff

Masse der Feststoffe wird aus der Dispersionszusammensetzung und der Legierungszusammensetzung des Katalysatorpulvers berechnet

### 10.5 Berechnung der Wasserpermeation

Wasseraustrag 
$$\dot{m}_{Wasser} = x \cdot \dot{m}_{Luft, Ausgang}$$

Luftvolumenstrom Ausgang Kathode: 
$$\dot{m}_{Luft, Ausgang} = \dot{m}_{Luft, Eingang} - \dot{m}_{O_2, verbraucht}$$

Luftmassenstrom Eingang Kathode: 
$$\dot{m}_{Luft, Eingang} = \rho_{Luft} \cdot \dot{V}_{Luft, Eingang}$$

Sauerstoffverbrauch: 
$$\dot{m}_{O_2, verbraucht} = \frac{j \cdot M_{O_2}}{z \cdot F}$$

Wasserbeladung der Luft:

$$x = \frac{M_{Wasser}}{M_{Luft}} \cdot \frac{p_{sw}}{\frac{p}{\varphi} - p_{sw}}$$

Dampfdruck Wasser:

$$p_{sw} = A_p \cdot e^{\frac{m \cdot T}{T_n + T}}$$

### 10.6 Berechnung der Methanolpermeation

Volumenstrom CO<sub>2</sub>:

$$\dot{V}_{CO_2} = (x_{CO_2, Sensor} - x_{CO_2, Luft}) \cdot \dot{V}_{Luft, Ausgang}$$

Massenstrom CO<sub>2</sub>:

$$\dot{m}_{CO_2} = \frac{\dot{V}_{CO_2} \cdot p \cdot M_{CO_2}}{R \cdot T_{CO_2}}$$

Methanolmassenstrom:

$$\dot{m}_{MeOH} = \frac{M_{MeOH}}{M_{CO_2}} \cdot \dot{m}_{CO_2}$$

Methanolstromdichte:

$$j_{MeOH} = \frac{\dot{m}_{MeOH} \cdot z \cdot F}{M_{MeOH}}$$

Band / Volume 226

**A Lagrangian transport core for the simulation of stratospheric trace species in a Chemistry Climate Model**

C. M. Hoppe (2014), vi, 112 pp

ISBN: 978-3-89336-984-3

Band / Volume 227

**Einfluss der Probengröße und der Kornorientierung auf die Lebensdauer einer polykristallinen Ni-Basislegierung bei LCF- Beanspruchung**

T. Seibel (2014), II, 131 pp

ISBN: 978-3-89336-986-7

Band / Volume 228

**Implementation of capillary electromigrative separation techniques coupled to mass spectrometry in forensic and biological science**

T. N. Posch (2014), 264 pp

ISBN: 978-3-89336-987-4

Band / Volume 229

**Mobile Messungen - Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen**

C. Ehlers (2014), VII, 136 pp

ISBN: 978-3-89336-989-8

Band / Volume 230

**Data Processing and Trace Gas Retrievals for the GLORIA Limb Sounder**

T. Guggenmoser (2014), xi, 111, XXVI

ISBN: 978-3-89336-993-5

Band / Volume 231

**Assessment of Laser Induced Ablation Spectroscopy (LIAS) as a method for quantitative in situ surface diagnostic in plasma environments**

N. Gierse (2014), 199 pp

ISBN: 978-3-89336-994-2

Band / Volume 232

**Lattice-Boltzmann-Simulation in faserbasierten Mikrostrukturen**

J. P. Brinkmann (2014), viii, 129 pp

ISBN: 978-3-89336-995-9

Band / Volume 233

**Numerische Simulationen von Abfallgebinden aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen**

S. Schneider (2014), 201 pp

ISBN: 978-3-89336-998-0

Band / Volume 234

**Materials for Advanced Power Engineering 2014**

J. Lecomte-Beckers, O. Dedry, J. Oakey, B. Kuhn (Ed.)

(2014), xxi, 930, viii pp

ISBN: 978-3-95806-000-5

Band / Volume 235

**Untersuchungen zur Abtrennung, Konversion und  
Transmutation von langlebigen Radionukliden**

Ein Beitrag zur fortschrittlichen Entsorgung von hochradioaktiven Abfällen

G. Modolo (2014), 291 pp

ISBN: 978-3-95806-005-0

Band / Volume 236

**Keramische Membranen für die H<sub>2</sub>-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren**

D. van Holt (2014), IV, 169 pp

ISBN: 978-3-95806-007-4

Band / Volume 237

**Entwicklung von porösen Silica-Membranen zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung  
aus dem Rauchgas fossil befeuerter Kraftwerke**

J. S. Eiberger (2014), II, 163 pp

ISBN: 978-3-95806-008-1

Band / Volume 238

**Development of a highly sensitive and versatile mass spectrometer  
system for laboratory and atmospheric measurements**

S. Albrecht (2014), iv, 171 pp

ISBN: 978-3-95806-009-8

Band / Volume 239

**High Temperature Corrosion of Alloys and Coatings in Gas-Turbines  
Fired with Hydrogen-Rich Syngas Fuels**

W. Nowak (2014), 201 pp

ISBN: 978-3-95806-012-8

Band / Volume 240

**Einfluss neuer Membranmaterialien auf Herstellung  
und Betrieb von Direktmethanol-Brennstoffzellen**

S. Hürter (2014), V, 164 pp

ISBN: 978-3-95806-013-5

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter

<http://www.wzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>







**Energie & Umwelt / Energy & Environment**  
**Band / Volume 240**  
**ISBN 978-3-95806-013-5**

